

Bildung von Nickelwolframat durch Festkörperreaktion auf Nickeloxidflächen unterschiedlicher Orientierung

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der
Universität Zürich

von

Urs Egli
von Zürich

Begutachtet von
Herrn Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1981

Verlag Printoset Horgen



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Bildung von Nickelwolframat durch Festkörperreaktion auf Nickeloxidflächen unterschiedlicher Orientierung

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der
Universität Zürich

von

Urs Egli

von Zürich

Begutachtet von
Herrn Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1981

Verlag Printoset Horgen



Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, danke ich herzlich für seine Anregungen und Unterstützung während der Arbeit.

Ebenso möchte ich den Mitarbeitern des Anorganisch-chemischen Institutes, die mir fast alle in irgend einer Weise behilflich waren, meinen herzlichen Dank aussprechen. Dies besonders Herrn P.D. Dr. J.R. Günter für die Durchsicht des Manuskripts, Frau E. Gehrler für die photographischen Arbeiten und Herrn A. Portmann für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Ein ganz spezieller Dank gehört Herrn Dr. L. Weber für die wertvollen Diskussionen und seine tatkräftige Unterstützung.

Besonders gedankt sei auch den Herren (beide am Institut für Kristallographie und Petrographie der ETHZ) Dr. R. Gubser für die Durchführung zahlreicher Elektronenstrahl-Mikrosondenanalysen sowie E. Schärli für die Anfertigung von Einkristallschnitten.

INHALTSUEBERSICHT

	Seite
1. EINLEITUNG	7
1.1. Reaktionen im festen Zustand	7
1.2. Literaturübersicht	8
1.3. Problemstellung	12
2. DIE FESTKOERPERREAKTION $\text{NiO} + \text{WO}_3 \longrightarrow \text{NiWO}_4$	15
2.1. Allgemeines	15
2.2. Struktur von NiWO_4	18
2.3. Das System $\text{NiO-NiWO}_4\text{-WO}_3$, Zustandsdiagramm	20
2.4. Wahl der Reaktionsbedingungen zur Ermittlung kinetischer Daten	22
2.4.1. Thermische Stabilität von NiO	23
2.4.2. Thermische Stabilität von WO_3	24
3. EXPERIMENTE UND RESULTATE	28
3.1. Darstellung und Charakterisierung der Komponenten	29
3.1.1. Nickeloxid	29
3.1.2. Wolframtrioxid	34
3.1.3. Nickelwolframat	38
3.2. Aufbau der Versuchsserien	42
3.3. Morphologische Untersuchungen	46
3.3.1. Allgemeines	46
3.3.2. NiWO_4 -Bildung auf polykristallinem NiO	47
3.3.3. NiWO_4 -Bildung auf einkristallinem NiO	50
3.3.4. Reaktionen bei 1200°C	59
3.4. Orientierungsbeziehungen des Produktes zu poly- kristallinem sowie einkristallinem Nickeloxid (100) und (111)	60

	Seite
3.5. Wachstumsgeschwindigkeit der Produktschicht	65
3.5.1. NiWO_4 -Bildung auf polykristallinem NiO	66
3.5.2. NiWO_4 -Bildung auf einkristallinem NiO	68
3.6. Der Verlauf der Konzentrationsgradienten im Reaktionssystem	73
3.6.1. Analyse mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde	74
3.6.2. Photoemissions-Elektronenmikroskopie	88
3.7. Erfassung der Phasengrenzreaktionen	98
3.7.1. Phasengrenze $(100)\text{NiO}$ bzw. $(111)\text{NiO}$ / NiWO_4	99
3.7.2. Phasengrenze WO_3 / NiWO_4	115
 4. DISKUSSION DER ERGEBNISSE	 117
4.1. Mechanismus der NiWO_4 -Bildung auf einkristallinem NiO	117
4.1.1. Mechanismus I: NiWO_4 -Bildung auf $(100)\text{NiO}$ in O_2 und N_2 sowie auf $(111)\text{NiO}$ in N_2	118
4.1.2. Mechanismus II: NiWO_4 -Bildung auf $(111)\text{NiO}$ in O_2	121
4.1.3. Fehlordnungstypen in NiWO_4 und ihr Einfluss auf den Reaktionsmechanismus	123
4.2. Mechanismus der NiWO_4 -Bildung auf polykristallinem NiO	128
 5. MOEGLICHKEITEN ZU WEITEREN UNTERSUCHUNGEN	 131
 6. ZUSAMMENFASSUNG DER RESULTATE	 133
 7. LITERATURVERZEICHNIS	 138

1. EINLEITUNG

1.1. Reaktionen im festen Zustand

Unter einer Reaktion im festen Zustand oder einer Festkörperreaktion im engeren Sinne versteht man die Umsetzung einer (bzw. mehrerer) festen Phase A mit einer (bzw. mehreren) festen Phase B zu einem festen Reaktionsprodukt. A und B können Elemente oder auch Verbindungen sein [1].

Bei solchen Reaktionen ist die Trennung der beiden Ausgangsstoffe A und B durch das Produkt von hervorragender Bedeutung. Dies gilt sowohl für Reaktionen, wo die Reaktionspartner A und B in Pulverform vorliegen (Pulverreaktionen) als auch für Umsetzungen, wo A und B als dichte Körper (einkristallin oder polykristallin) vorliegen.

Beim Ablauf von Reaktionen im festen Zustand sind folgende Prozesse zu unterscheiden:

1. Uebertritte von Teilchen durch verschiedene Phasengrenzen
2. Transportvorgänge innerhalb dieser Phasen (Volumendiffusion) oder entlang von Oberflächen, Korngrenzen, Porensystemen.

Häufig ist eine Beteiligung der Gasphase oder einer lokal auftretenden eutektischen Schmelze in die Betrachtung miteinzubeziehen.

Ohne genügendes plastisches Fließen kann zwischen zwei sich berührenden Festkörpern nur mit punktwisen Kontakten aufgrund der Oberflächenrauigkeit gerechnet werden. Es hat sich aber gezeigt, dass unter bestimmten Umständen das Mitwirken der Gasphase an einer Festkörperreaktion zum gleichen Ergebnis führt, wie wenn die festen Phasen A und B in idealem Kontakt stehen [1].

1.2. Literaturübersicht

Festkörperreaktionen spielen sowohl in der Natur bei geochemischen Prozessen als auch in der Technik (Darstellung keramischer Werkstoffe, Erzverarbeitung, Sinterung usw.) eine bedeutende Rolle. So existiert heute eine umfangreiche Literatur über Reaktionen im festen Zustand. Eine gute Uebersicht verschaffen vor allem die Monographien von K. Hauffe [2] und H. Schmalzried [3,4].

Bereits zu Beginn dieses Jahrhunderts wurden Studien über Festkörperreaktionen im engeren Sinne betrieben. In diesem Zusammenhang sei vor allem auf die Arbeiten von Hedvall [5,6] und Tammann [7] verwiesen.

Bei der älteren Literatur handelt es sich in erster Linie um Publikationen über Reaktionen in pulverförmigen Gemengen. Diesen Studien fehlt jedoch eine genaue Charakterisierung der Edukte (d.h. Angaben über Korngrößenverteilung, Porosität, Kristallinität, Fehlordnung, Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung).

Da Pulverreaktionen eine grosse Bedeutung in der Industrie einnehmen, war es nötig, Methoden und Theorien zur Charakterisierung von pulverförmigen Substanzen zu erarbeiten.

Die Bestimmung von Korngrößenverteilungen ist im allgemeinen aufwendig und schwierig. Man hat sich daher oft der Bestimmung der Grösse der aktiven Oberfläche mittels physikalischer Adsorption (z.B. BET-Methode, d.h. Bestimmung der Brunauer-Emmett-Teller-Isotherme) bedient.

Als Beispiel sei auf die Arbeiten von Schwab und Köhler [8], Silvent und Trambouze [9] verwiesen. Die Autoren haben die BET-Methode bei der Untersuchung von Reaktionen zwischen pulverförmigen Komponenten angewandt.

Eine vertiefte Betrachtung der Ergebnisse von Adsorptionsmethoden stellt ein Artikel von Růžek dar [10]. Er zeigt, dass

unabhängig vom reaktionsbestimmenden Mechanismus die Kontaktfläche zwischen den reagierenden Komponenten das Hauptkriterium für die Reaktionsgeschwindigkeit bildet. Als Kontaktfläche definiert er denjenigen Teil der Oberfläche der reagierenden Partikel, der innerhalb der Reichweite intermolekularer Kräfte liegt.

Pulverreaktionen stellen im allgemeinen komplexe Systeme dar. So ist es, von wenigen speziellen Fällen abgesehen, nicht gelungen Umsetzungen in pulverförmigen Gemengen quantitativ zu erfassen. Uebersichtlichere Verhältnisse liegen vor, wenn gesinterte Presslinge, erstarrte Schmelzen oder noch besser Einkristalle eingesetzt werden.

Einen entscheidenden Fortschritt auf dem Gebiete der Festkörperreaktionen brachte schliesslich die Anwendung von Fehlordnungsmodellen, wie sie vor allem durch Schottky, Wagner [11], Jost [12] und Frenkel [13] entwickelt wurden.

Wagner gelang damit die Interpretation zahlreicher Festkörperreaktionen zwischen ionischen Kristallen, bei denen die Produktbildung diffusionskontrolliert abläuft (parabolisches Wachstumsgesetz). Als Arbeitshypothese wurde angenommen, dass die Diffusion derjenigen Ionen bestimmend ist, die auch die elektrolitische Stromleitung vermitteln. Es wurde eine Formel zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit hergeleitet, wobei folgende Grössen berücksichtigt sind:

- entweder:
 - Freie Reaktionsenthalpie
 - elektrische Leitfähigkeit
 - relative Leitfähigkeitsanteile der beteiligten Ionen (Ueberführungszahlen)
- oder:
 - Freie Reaktionsenthalpie
 - Selbstdiffusionskoeffizienten der beteiligten Ionen in der Produktschicht
 - eine vom Fehlordnungstyp des Produktes abhängige charakteristische Zahl

Die Theorie wurde auf die Bildung ternärer Ionenkristalle, wie Doppelsalze (Halogenide), Spinelle und Silikate angewandt [14,15].

In neueren Arbeiten wurde die Fehlordnungstheorie ternärer Ionenkristalle stark verfeinert. Schmalzried und Wagner leiteten am Beispiel einer Verbindung mit Spinellstruktur ab, wie die Konzentration von Fehlordnungszentren für verschiedene Fehlordnungstypen von der thermodynamischen Aktivität der den Spinell aufbauenden Einzeloxide abhängt [16].

Dieses Konzept brachte bei der Behandlung vieler Spinellsysteme Erfolg. Es sei an dieser Stelle lediglich auf eine Auswahl aus den zahlreichen Publikationen verwiesen [17,18,19,20,21,22,23].

Die Spinellbildung gehört zu den meist und best untersuchten Festkörperreaktionen im engeren Sinne.

Borchardt und Schmalzried [24] dehnten die Theorie der Spinellbildung auf Silikatsysteme aus. In einer Studie von Sockel [25] wurde das Wachstum der Silikatschichten im System PbO-SiO_2 untersucht.

Ein von Groenink und Janse verfasster Artikel [26] stellt eine verallgemeinerte Theorie der Punktdefekte vor, welche sich auf beliebige ternäre ionische Verbindungen der Form $\text{A}_a\text{B}_b\text{X}_c$ anwenden lässt.

Obwohl die Wolframate zu den ältesten untersuchten Systemen gehören, ist heute wenig über den Mechanismus und die Geschwindigkeit ihrer Bildung bekannt.

Berichte über erste Untersuchungen sind in einer Arbeit von Tammann [7] zu finden. Neben Pulvern wurden auch Presslinge als Reaktionspartner eingesetzt (Systeme CuO-WO_3 und PbO-WO_3). Jander untersuchte 1930 Diffusionserscheinungen bei festen Wolframat und Molybdaten [27,28] und setzte die Resultate mit Leitfähigkeitsmessungen in Beziehung [29].

Ueber die Zinkwolframatbildung liegt von Pschera und Hauffe [30] eine Arbeit vor, in welcher ZnO und WO_3 als gesinterte Pastillen eingesetzt wurden. Die Autoren wiesen qualitativ den Mechanismus der entgegengesetzten Kationendiffusion in der Zinkwolframatphase nach. Diesem Mechanismus überlagert sich jedoch ein bevorzugter WO_3 -Transport in Form von W-Ionen und Elektronen durch die Produktphase und Sauerstoff über die Gasphase.

Leute [31] untersuchte die Festkörperreaktion $\text{CuO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{CuWO}_4$, wobei er WO_3 als gesintertes polykristallines Material und als Einkristalle einsetzte. CuO lag dagegen nur als gesinterter Pressling vor. Der Autor fand nach einer gewissen Induktionszeit ein parabolisches Zeitgesetz. Das gleiche System war Gegenstand einer Studie von Lazzari et al. [32], wobei die Autoren gesinterte Tabletten der Ausgangsoxide als Reaktionspartner wählten. Die Resultate zeigen, dass die gleichgerichtete Diffusion von W^{6+} - und O^{2-} -Ionen geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist.

Von Flor und Riccardi [33] wurde die Reaktion $\text{MgO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{MgWO}_4$ (MgO als Einkristall, WO_3 als gesinterter Pressling) untersucht. Die Versuchsergebnisse sprechen für entgegengesetzte Kationendiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt.

Schliesslich existieren auch Arbeiten über die NiWO_4 -Bildung in pulverförmigen Gemengen [34,35]. In einer Monographie von Hauffe [2] wird über die NiWO_4 -Bildung, ausgehend von NiO und WO_3 , lediglich erwähnt, dass sie träge verlaufe.

1.3. Problemstellung

Im Zusammenhang mit der Bestimmung des Zustandsdiagramms des Systems NiO-WO_3 [36] tauchte das Problem der NiWO_4 -Bildung in festem Zustande auf. Im Rahmen jener Arbeit wurden jedoch nur einige Vorstudien der Festkörperreaktion $\text{NiO} + \text{WO}_3 \longrightarrow \text{NiWO}_4$ an pulverförmigen Gemengen durchgeführt.

Wie in Abschnitt 1.2. erwähnt wurde, stellen Pulverreaktionen quantitativ schwer zugängliche und komplexe Systeme dar. Die wenigen veröffentlichten Arbeiten über die Nickelwolframatbildung gehen nicht weit über die Beschreibung von Darstellungsmethoden hinaus. Dafür liegt aber eine beachtliche Zahl von Arbeiten über physikalische Eigenschaften von NiWO_4 vor. Diese betreffen thermodynamische Zustandsgrößen, wie Bildungsenthalpie und freie Bildungsenthalpie [37,38,39] sowie Wärmekapazität [40]. Weiter liegen IR- und Raman-Untersuchungen vor [41] und nicht zuletzt exakte strukturelle Ermittlungen mittels Röntgen- [42,43], Elektronen- [44] und Neutronenbeugungsexperimenten [45,46].

Das wachsende Interesse an Wolframaten zeigt sich auch von der Seite der industriellen Technologie. Dies geht u.a. aus einer Arbeit von Roy und Pastein [47] hervor, welche sich mit der Entwicklung von Oxid-Diffusions-Barrieren auf hitzebeständigen Metallen befassen.

In der vorliegenden Arbeit ist das Hauptgewicht auf die Bestimmung der Reaktionskinetik und die Diskussion möglicher Mechanismen der Reaktion $\text{NiO} + \text{WO}_3 \longrightarrow \text{NiWO}_4$ im festen Zustand gelegt.

Um möglichst definierte Voraussetzungen zu schaffen, soll die Reaktion an Einkristallen ausgeführt werden. In diesem Zusammenhang wird auf die Frage eingegangen, wie sich die Verwendung verschiedener kristallographischer Flächen auf die Reaktionskinetik, den Mechanismus und auf die kristallo-

graphischen und morphologischen Eigenschaften des Produktes auswirkt. Diesem Punkt wurde in der bisherigen Literatur erstaunlich wenig Beachtung geschenkt. Leute ist 1966 [31] auf dieses Problem eingegangen. Bei Verwendung kristallographisch verschiedener Flächen von einkristallinem WO_3 konnte er bei der Festkörperreaktion $\text{CuO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{CuWO}_4$ in keinem Fall einen Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten nachweisen. In seinem Artikel kommt er aufgrund von Gedankenexperimenten zum Schluss, dass es prinzipiell kaum möglich sein dürfte, eine richtungsabhängige Reaktionsgeschwindigkeit bei Festkörperreaktionen im engeren Sinne nachzuweisen. Da zu diesem Problemkreis äusserst wenig Tatsachenmaterial vorliegt, sind vermehrt experimentelle Anstrengungen nötig, die zur Lösung solcher Fragen beitragen.

Da in echten Festkörperreaktionen meistens der Materietransport durch die Produktschicht zwischen den Edukten den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, kommt der Bestimmung von Konzentrationsprofilen eine zentrale Bedeutung zu. In der bearbeiteten Literatur liegen ausschliesslich Messungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde vor.

Die Punktauflösung der Mikrosonde beträgt ca. 2 -3 μm . Der einfallende Elektronenstrahl besitzt eine Eindringtiefe von ca. 0,2 -2 μm [48]. Da Diffusionszonen in ihrer räumlichen Ausdehnung aber stark variieren [49], werden mit der Mikrosonde räumlich gemittelte Werte erhalten. Zur Untersuchung des exakten Verlaufes von solchen Diffusionszonen, insbesondere in der Umgebung von fehlgeordneten Bereichen wie Poren, Rissen, Korngrenzen und Phasengrenzen, genügt daher das Auflösungsvermögen der Mikrosonde nur noch bedingt.

Im Photoemissions-Elektronenmikroskop (PhEEM) können geringe Unterschiede in der Materialzusammensetzung aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Austrittsarbeit wahrgenommen werden [48]. Das PhEEM eignet sich daher zur Untersuchung von Mischphasen mit engem Homogenitätsbereich, insbesondere im Hinblick

auf den Verlauf von Diffusionszonen. Die Punktauflösung an Oxiden (Halbleiter und Isolatoren) beträgt ohne Verwendung eines elektronischen Bildverstärkers 500 - 1000 Å [48], ist also mehr als 10 mal besser als die der Mikrosonde. Die Informationstiefe der Methode beträgt für Halbleiter und Isolatoren 250 - 500 Å [48], ist also ebenfalls geringer als die der Mikrosonde. Aus diesen Gründen wurde das PhEEM (Metioskop Balzers KE-3) zur Untersuchung von Diffusionszonen bereits einige Male eingesetzt [49,50]. Bei den hier zitierten Arbeiten handelt es sich durchwegs um Systeme, welche für den Einsatz des Metioskops besonders geeignet sind (Interdiffusion im System Ag/Au und Ag/Ag₂S/ZnS).

In der vorliegenden Arbeit soll nun abgeklärt werden, wie weit sich die Photoemissions-Elektronenmikroskopie auch als Methode zur Untersuchung von Festkörperreaktionen im engeren Sinne eignet.

Der weitaus grösste Teil der Studien über echte Festkörperreaktionen beschränkt sich auf die Untersuchung von Kinetik und Mechanismus des reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Stofftransportes durch die Produktschicht. Ueber das Anfangsstadium von Umsetzungen zwischen festen Stoffen (Phasengrenzreaktion) sind die Kenntnisse noch mangelhaft, wie aus einem Uebersichtsartikel von K. Hardel [51] und eigenen Literaturrecherchen hervorgeht.

Diesem Problemkreis soll in der vorliegenden Arbeit ebenfalls Beachtung geschenkt werden. So kann die morphologische und röntgenographische Untersuchung des Anfangsstadiums der Reaktion $\text{NiO} + \text{WO}_3 \longrightarrow \text{NiWO}_4$ im festen Zustand u.a. wertvolle Aufschlüsse über unterschiedliches Verhalten kristallographisch verschiedener Flächen des Eduktkristalls geben.

2. DIE FESTKOERPERREAKTION $\text{NiO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{NiWO}_4$

2.1. Allgemeines

Vorbereitende Studien über das System $\text{NiO-NiWO}_4\text{-WO}_3$ sind in der Diplomarbeit [36] ausgeführt worden. Die wichtigsten Resultate werden hier zusammenfassend erwähnt.

Werden äquimolare Mischungen der handelsüblichen Komponenten Nickeloxid (schwarz) und Wolframtrioxid in einer mit DTA (Differenzthermoanalyse) kombinierten Thermowaage aufgeheizt, so lässt sich bei $T_{\text{eo}} = 495^\circ\text{C}$ (T_{eo} : Temperatur des "extrapolated onset") ein stark exothermer DTA-Peak registrieren. Werden jedoch anstelle des schwarzen ein grünes, stöchiometrisches Nickeloxid und ausgeglühtes WO_3 (100 h/800°C) eingesetzt, so verschiebt sich die Lage des DTA-Peaks auf 1000°C [36].

Bei diesen exothermen Reaktionen handelt es sich um die Bildung des monoklinen NiWO_4 , wie Heiz-Röntgen-Aufnahmen (Guinier-Lenné) zu entnehmen ist.

Tabelle 1 zeigt die Reaktionstemperaturen einiger Wolframat-Systeme, wie sie von Tammann 1925 [7] gefunden wurden.

Reaktionsgleichung	Strukturtyp	Reaktionstemperatur [°C]
$\text{CaO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{CaWO}_4$	I	600
$\text{BaO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{BaWO}_4$	I	300
$\text{PbO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{PbWO}_4$	I	480
$\text{MgO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{MgWO}_4$	II	300
$\text{FeO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{FeWO}_4$	II	260
$\text{CuO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{CuWO}_4$	II	600

Tab. 1: Reaktionstemperaturen einiger Wolframat-Systeme nach Tammann [7]

Wolframate der Gruppe I kristallisieren im Scheelit-Typ, solche aus Gruppe II im Wolframit-Typ. NiWO_4 gehört zu Gruppe II. Die niedrige Reaktionstemperatur der MgWO_4 - und BaWO_4 -Bildung ist auf eine "Verunreinigung" der Erdalkalioxide mit ihren Hydroxiden zurückzuführen. Solche Verunreinigungen bedingen das Auftreten eutektischer Schmelzen, so dass die Reaktion sehr früh einsetzt. Für die sehr niedrige Reaktionstemperatur der FeWO_4 -Bildung hat Tammann keine Erklärung gegeben [7]. Die Nickelwolframatbildung aus dem schwarzen Nickeloxid liegt im Bereich der in Tabelle 1 aufgeführten Reaktionstemperaturen. Die Bildungstemperatur von NiWO_4 aus dem grünen, stöchiometrischen NiO ist jedoch auffallend hoch.

Tammann hat festgestellt, dass eine Reaktion bei derjenigen Temperatur einsetzt, bei der die Komponenten zu rekristallisieren bzw. zu sintern beginnen. Unterscheiden sich die Rekristallisationstemperaturen beider Komponenten, so setzt die Reaktion spätestens bei der höheren Rekristallisationstemperatur ein.

Ebenso hat Tammann gefunden, dass die absolute Temperatur, bei welcher Rekristallisation einer Komponente einsetzt, etwa der halben absoluten Schmelztemperatur entspricht (Tammann-Temperatur). Diese Regel hat jedoch nur dann Gültigkeit, wenn die betreffenden Verbindungen oberhalb der Rekristallisationstemperatur keine Phasenumwandlung aufweisen. Sie sollte sich somit auf NiO , nicht aber auf WO_3 anwenden lassen, da Wolframtrioxid mehrere Phasenumwandlungen durchläuft, welche z.T. oberhalb der Tammann-Temperatur liegen [52,53,54].

Auch die Verhältnisse beim Nickeloxid sind komplex. In Abschnitt 3.1.1. wird ausführlich anhand dilatometrischer Messungen und einer Thermogravimetrie(TG)-Kurve (vergl. Text Abb. 3) das thermische Verhalten von Nickeloxid diskutiert. Die Thermanalyse des schwarzen Nickeloxids zeigt, dass eine zweite Stufe des Gewichtsverlustes bei 500°C einsetzt, was etwa mit dem

Beginn der ersten Sinterphase (vergl. dazu Abb. 4) zusammenfällt. Bei dieser Temperatur beginnt aber auch die Nickelwolframatbildung.

Für das Einsetzen der Reaktion scheint somit das thermische Verhalten des schwarzen Nickeloxids allein verantwortlich zu sein, da die Rekristallisationstemperatur des WO_3 ca. 300°C beträgt [7] und damit im Bereich der Umwandlung von der monoklinen in die orthorhombische Phase liegt.

Wie zu erwarten, liegt die Reaktion zwischen grünem (stöchiometrischem) Nickeloxid und geglühtem WO_3 zu NiWO_4 in einem Temperaturintervall, in dem die zweite Sinterphase (für stöchiometrisches NiO die einzige) des Nickeloxids einsetzt (vergl. dazu Abb. 4). Diese Temperatur entspricht gerade der Tammann-Temperatur des Nickeloxids (997°C).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die NiWO_4 -Bildung in pulverförmigen Gemengen immer dann einsetzt, wenn die entsprechende (schwarze oder grüne) Nickeloxidkomponente zu rekristallisieren beginnt.

2.2. Struktur von NiWO_4

Die Struktur von NiWO_4 ist 1957 erstmals von Keeling [42] beschrieben worden. Es folgten später verfeinerte Strukturdaten [43,46] sowie Berichte über die magnetische Struktur [44,45].

NiWO_4 gehört zur isomorphen Reihe von Wolframaten mit kleinen Kationen (Wolframit-Typ) wie MgWO_4 , MnWO_4 , FeWO_4 , ZnWO_4 , CdWO_4 und CuWO_4 .

Nickelwolframit kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. Da jedoch die Abweichung des Winkels β von 90° im Bereich des Messfehlers liegt, wurden die Reflexe in der ASTM-Kartei (No.: 15-757) orthorhombisch indiziert.

Die Zellparameter betragen [46]:

$$a_0 = 4,5992(4) \text{ \AA}, \quad b_0 = 5,6606(9) \text{ \AA}, \quad c_0 = 4,9068(5) \text{ \AA}$$

$$\beta = 90,03^\circ, \quad Z = 2,$$

$$R = 0,057, \quad R_p = 0,105$$

Die Atomkoordinaten sind [46]:

$$2 \text{ Ni in (f)} \quad 1/2, \quad y, \quad 1/4; \quad 1/2, \quad \bar{y}, \quad 3/4.$$

$$2 \text{ W in (e)} \quad 0, \quad y, \quad 1/4; \quad 0, \quad \bar{y}, \quad 3/4.$$

$$4 \text{ O}_I \text{ in (g)} \quad x_1, \quad y_1, \quad z_1; \quad \bar{x}_1, \quad \bar{y}_1, \quad \bar{z}_1;$$

$$\bar{x}_1, \quad y_1, \quad 1/2-z_1; \quad x_1, \quad \bar{y}_1, \quad 1/2+z_1.$$

$$4 \text{ O}_{II} \text{ in (g)} \quad x_2, \quad y_2, \quad z_2; \quad \bar{x}_2, \quad \bar{y}_2, \quad \bar{z}_2;$$

$$\bar{x}_2, \quad y_2, \quad 1/2-z_2; \quad x_2, \quad \bar{y}_2, \quad 1/2+z_2.$$

$$\text{wobei} \quad y_{\text{Ni}} = 0,6616(6) \quad y_{\text{W}} = 0,1786(12)$$

$$\text{O: } x_1 = 0,2241(7) \quad x_2 = 0,2644(7)$$

$$y_1 = 0,1105(8) \quad y_2 = 0,3772(8)$$

$$z_1 = 0,9204(7) \quad z_2 = 0,3953(7)$$

Der Wolframit-Typ lässt sich aus der α - PbO_2 -Struktur ableiten. Diese stellt eine stark deformierte hexagonal dichte Kugelpackung von Sauerstoffatomen dar. Die Hälfte der Sauerstoff-oktaederlücken ist mit Kationen aufgefüllt. Diese liegen in Schichten parallel zur bc -Ebene. Die Schichtenfolge in a -Richtung ist: AAA... . Entlang der c -Achse liegen die gefüllten Oktaeder in Zickzack-Ketten.

Werden die Kationenplätze dieser α - PbO_2 -Struktur mit zwei verschiedenen Kationen A und B geordnet im Verhältnis 1:1 besetzt, so entsteht die Wolframit-Struktur ABO_4 mit einer Schichtenfolge ABA... . Dabei wird die Grösse der Elementarzelle beibehalten und die Symmetrie erniedrigt ($\text{Pbcn} \rightarrow \text{P } 2/c$). In Abbildung 1 ist die Struktur des NiWO_4 -Gitters dargestellt.

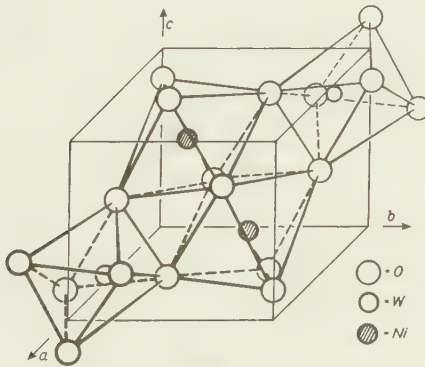


Abb. 1: NiWO_4 -Gitter mit NiO_6 - und WO_6 -Oktaedern

2.3. Das System $\text{NiO-NiWO}_4\text{-WO}_3$, Zustandsdiagramm

Nach der älteren Literatur [55] existiert im Gibbs'schen Phasendreieck des Systems Ni-W-O auf der Verbindungslinie NiO-WO_3 neben NiWO_4 noch $\text{NiW(WO}_4)_4$. Die Autoren einer neueren Arbeit [38] fanden NiWO_4 als die einzige stabile ternäre Verbindung im System Ni-W-O .

Auch bei der Bestimmung des Zustandsdiagramms des Systems NiO-WO_3 wurde das monokline NiWO_4 als einzige stabile Verbindung identifiziert [36].

Da NiWO_4 auf der Verbindungsgeraden NiO-WO_3 im Gibbs'schen Phasendreieck liegt, kann das System quasi-binär behandelt werden. Das System besitzt somit drei unabhängige thermodynamische Variablen. Bei vorgegebenem Gesamtdruck und Temperatur sind die Versuchsbedingungen erst dann festgelegt, wenn auch die Aktivität eines der beiden Ausgangs-oxide (NiO oder WO_3) gegeben ist.

Es liegen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestimmte Löslichkeiten vor [36], welche in Tabelle 2 aufgeführt sind. Die Bestimmung der Werte erfolgte an aus der Schmelze abgeschreckten Proben.

gelöste Phase	Matrix	Löslichkeit
NiWO_4	in NiO	$<0,5 \text{ Mol\%}$
NiWO_4	in WO_3	$<1 \text{ Mol\%}$
WO_3	in NiWO_4	nicht feststellbar
NiO	in NiWO_4	$\sim 1 \text{ Mol\%}$

Tab. 2: Gegenseitige Löslichkeiten der Phasen im System NiO-WO_3

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, sind die Löslichkeiten sehr niedrig. Eine Mischkristallbildung im System NiO-WO_3 konnte in der vorliegenden Arbeit mit röntgenographischen Methoden nicht nachgewiesen werden.

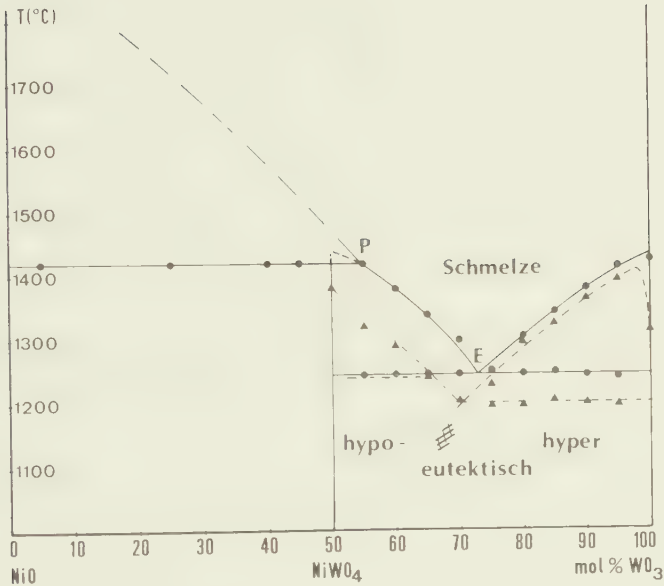


Abb. 2: Zustandsdiagramm des Systems NiO-WO₃

- : stabile Phasenbeziehungen (aus DTA-Aufheizkurven: 10°C/min)
- ▲—▲: metastabile Phasenbeziehungen (aus DTA-Abkühlkurven: 10°C/min)

In der schraffierten Region findet gekoppeltes eutektisches Wachstum statt.

Die Liquiduskurve der peritektischen Region (<50% WO₃) ist nach einer näherungsweisen Berechnung gezeichnet.

Abbildung 2 zeigt das Zustandsdiagramm des quasi-binären Systems NiO-WO_3 [56]. Die Verbindung NiWO_4 schmilzt inkongruent bei 1420°C . Das System weist somit bei 55 Mol% WO_3 und 1420°C einen peritektischen Punkt (P) auf. Zwischen NiWO_4 und WO_3 liegt ein eutektisches Teilsystem vor. Der eutektische Punkt (E) liegt bei 73 Mol% WO_3 und 1242°C . Eine ausführliche Diskussion der Phasenbeziehungen liegt in der Literatur vor [36,56].

2.4. Wahl der Reaktionsbedingungen zur Ermittlung kinetischer Daten

Um eindeutige Aussagen über die Reaktion $\text{NiO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{NiWO}_4$ im festen Zustand machen zu können, soll von Edukten ausgegangen werden, welche möglichst nahe der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung liegen.

Damit messbare Reaktionsumsätze erzielt werden, wird die Temperatur um 1000°C gewählt, wie dies aus Studien der Pulverreaktion hervorgeht. Will man das Auftreten eutektischer Schmelzen vermeiden, so darf die Reaktionstemperatur 1242°C nicht überschreiten, was aus dem Zustandsdiagramm ersichtlich ist.

Beim Arbeiten in verschiedenen Atmosphären stellt sich das Problem der thermodynamischen Stabilität der Komponenten des Reaktionssystems. Diesen Punkt betreffende Untersuchungen sind in der Literatur vielerorts anzutreffen und sollen, soweit sie hier von Nutzen sind, im Folgenden kurz zitiert werden.

2.4.1. Thermische Stabilität von NiO

Von Grimley et al. [57] liegen massenspektrometrische Untersuchungen über die Verdampfung von Nickeloxid im Temperaturbereich zwischen 1302 und 1437°C vor.

Nickel besitzt einen weiten Löslichkeitsbereich in NiO, welcher mit zunehmender Temperatur ansteigt. Im Kondensat von NiO-Proben, welche mit konstanter Rate verdampfen, wurde röntgenographisch metallisches Nickel nachgewiesen. Dies wird auf eine Disproportionierung des Kondensats zurückgeführt. Mit sinkender Temperatur wird schliesslich die Löslichkeitsgrenze überschritten und Ni kristallisiert aus.

Nach langen Verdampfungsexperimenten fanden die Autoren im Rückstand in der Knudsenzelle ebenfalls röntgenographisch Nickel.

In Tabelle 3 sind die Gleichgewichtsdrücke über festem NiO nach Grimley et al. [57] aufgeführt.

Temperatur		P_{Ni} [atm]	P_{NiO} [atm]	P_{O_2} [atm]
in [°K]	in [°C]			
1575	1302	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
1709	1437	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$

Tab. 3: Gleichgewichtsdrücke über festem NiO nach Grimley et al. [57]

Es zeigt sich, dass nur etwa 1% als molekulare Species verdampft, der Hauptteil dissoziiert in Sauerstoff und Nickel. Für die Dissoziation von gasförmigem NiO wurde eine Enthalpie von $362,2 \text{ kJ Mol}^{-1}$ gefunden.

Durch einen vorgegebenen Sauerstoffpartialdruck lässt sich die Dissoziation von Nickeloxid und somit auch die Verdampfung von

festem NiO beeinflussen. In dieser Arbeit erfolgte die Vorbehandlung von Nickeloxidproben immer in Luft ($p_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$). Bei den durchgeführten Festkörperreaktionen war selbst in der N_2 -Atmosphäre der Partialdruck des Restsauerstoffs ($p_{O_2} \approx 10^{-6} \text{ atm}$) deutlich grösser als der Sauerstoffgleichgewichtsdruck über NiO ($p_{O_2, 1302^\circ C} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$). Dies erklärt, weshalb in der vorliegenden Arbeit in keiner Probe metallisches Nickel röntgenographisch nachgewiesen werden konnte.

3.4.2. Thermische Stabilität von WO_3

Ueber die Flüchtigkeit von WO_3 liegen zahlreiche Arbeiten vor. Dampfdruckmessungen aus der älteren Literatur können als überholt betrachtet werden, da bei der Auswertung weder die Zusammensetzung der Dampfphase noch Veränderungen der Bodenkörperzusammensetzung hinreichend berücksichtigt wurden [58].

Von Ackermann und Rauh [59] liegt eine exakte thermodynamische Studie über das System W-O bei hohen Temperaturen vor. In einem Temperaturbereich zwischen 1027 und $1327^\circ C$ wurde mit Hilfe der Effusionsmethode, Massenspektrometrie, chemischer Analyse und Röntgenbeugung an kondensierten Phasen das Sublimationsverhalten des W-O-Systems untersucht.

Die Verdampfung von stöchiometrischem WO_3 zwischen 1027 und $1227^\circ C$ setzt mit einem bevorzugten Verlust an Sauerstoff ein, wobei die Effusionsrate bis etwa um einen Faktor 2 abnimmt. Schliesslich verdampft das System kongruent. Bei diesem kongruent verdampfenden Rückstand handelt es sich um das tiefblaue $WO_{2,96}$. Es wurde aus WO_3 durch Behandlung bei $1225^\circ C$ unter einem Vakuum von 10^{-7} Torr dargestellt.

Massenspektrometrische Messungen an drei Proben der Zusammensetzung WO_3 , $\text{WO}_{2,96}$ und $\text{WO}_{1,80}$ zeigen, dass in allen Fällen den Hauptanteil der Gasphase die Moleküle W_2O_6 , W_3O_8 , W_3O_9 und W_4O_{12} ausmachen. Die häufigste Komponente stellt W_3O_9 dar. W_2O_5 , W_4O_{11} und W_5O_{15} waren nachweisbar, aber um mehrere Größenordnungen geringer in der Konzentration als die Hauptkomponenten.

Da stöchiometrisches WO_3 ein bivariantes System ist, ändert sich die Dampfzusammensetzung ständig, bis die Probe die Zusammensetzung $\text{WO}_{2,96}$ erreicht hat. Dabei ist eine kontinuierliche Erniedrigung des W_3O_9 -Gehaltes in der Dampfphase und eine leichte Erhöhung des W_3O_8 -Anteils zu beobachten, wobei sich die Zusammensetzung des Festkörpers ständig ändert.

Die Masseneffusion für $\text{WO}_{2,96}$ (kongruent verdampfend) gehorcht folgender Gleichung:

$$\log w T^{1/2} = A/T + B \quad [w] = \text{gcm}^{-2}\text{sec}^{-1}$$

$$A = -24'350 \pm 130 \quad w = \text{Verdampfungsrate}$$

$$B = 15,37 \pm 0,09 \quad T = \text{absolute Temperatur}$$

In Tabelle 4 sind die Verdampfungsraten von $\text{WO}_{2,96}$ (für WO_3 liegen sie höher) und die Geschwindigkeiten der Reaktion $\text{NiO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{NiWO}_4$, wie sie in einer Vorstudie zu dieser Arbeit ermittelt wurden, einander gegenübergestellt.

Temperatur [°C]	Verdampfungsrate [gcm ⁻² sec ⁻¹]	Reaktionsrate (t=1 h) [gcm ⁻² sec ⁻¹]
915	$2,17 \cdot 10^{-7}$	$8,99 \cdot 10^{-8}$
1130	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$6,49 \cdot 10^{-7}$

Tab. 4: Verdampfungsraten von $\text{WO}_{2,96}$ und Reaktionsraten der Umsetzung $\text{NiO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{NiWO}_4$ im festen Zustand nach einer Stunde

Die Verdampfungsrate des Wolframoxids liegt selbst bei 915°C wesentlich höher als die Reaktionsrate nach einer Stunde.

Für die Partialdrücke der über festem $\text{WO}_{2,96}$ vorliegenden Partikel gilt folgende Gleichung:

$$\log p_i = A/T + B \quad p_i = \text{Dampfdruck der Species } i$$

In Tabelle 5 sind die entsprechenden Parameter zusammengestellt.

Komponente in der Dampfphase	A	B
W_3O_9	- 28'800 $\pm$ 590	11,76 $\pm$ 0,38
W_3O_8	- 14'840 $\pm$ 610	11,76 $\pm$ 0,40
W_4O_{12}	- 27'190 $\pm$ 610	13,27 $\pm$ 0,40
W_2O_6	- 25'180 $\pm$ 610	11,81 $\pm$ 0,40

Tab. 5: Parameter der Dampfdruckgleichung für $\text{WO}_{2,96}$ nach Ackermann und Rauh [59]

In der vorliegenden Arbeit wurden Proben von geglühtem WO_3 (112 h/825°C und 6 h/1175°C, beides in Luft) thermoanalytisch in einer O_2 - bzw. N_2 -Atmosphäre zwischen 900 und 1100°C untersucht.

Während die Proben in der N_2 -Atmosphäre eine ständig abnehmende Verdampfungsrate zeigen, verdampfen Proben in O_2 schon nach kurzer Zeit mit konstanter Geschwindigkeit.

Vergleicht man die Sublimationsgeschwindigkeiten nach langer Zeit, so liegen sie in der Sauerstoffatmosphäre höher als in Stickstoff. Dies deckt sich mit den Resultaten von Ackermann und Rauh.

Bei Proben, welche in der O_2 -Atmosphäre untersucht wurden, wies der Rückstand olivgrüne Färbung auf, solche die in der N_2 -Atmosphäre geglüht wurden, waren jedoch grün-schwarz gefärbt. Die Sauerstoffabspaltung ist selbst in N_2 nicht bis zur

kongruent verdampfenden Zusammensetzung $\text{WO}_{2,96}$ erfolgt ($\text{WO}_{2,96}$ ist tiefblau).

Nach B. Phillips [60] liegt der Gleichgewichtsdruck des Sauerstoffs über stöchiometrischem WO_3 bei 900°C bei 10^{-10} atm. Da unter den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit der Druck des Restsauerstoffs in der N_2 -Atmosphäre sicher um Größenordnungen höher liegt, ist es auch nicht erstaunlich, dass selbst nach langer Zeit das blaue Wolframoxid $\text{WO}_{2,96}$ nicht gebildet wurde.

Aus den Abschnitten 2.4.1. und 2.4.2. geht hervor, dass im Temperaturbereich, wo messbare Reaktionsumsätze der NiWO_4 -Bildung beobachtet werden (ca. $900 - 1200^\circ\text{C}$), beim Arbeiten in N_2 -Atmosphäre ($p = 1$ atm) keine die Reaktion merklich störende Zersetzungen der Ausgangsoxide NiO und WO_3 auftreten.

3. EXPERIMENTE UND RESULTATE

Für eine sorgfältige Diskussion der experimentellen Befunde ist eine möglichst genaue Charakterisierung der verwendeten Ausgangsmaterialien von grundlegender Wichtigkeit.

Die folgende Darstellung soll eine Uebersicht geben, in welcher Form die Ausgangsoxide bei der Reaktion $\text{NiO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{NiWO}_4$ eingesetzt und kombiniert wurden.

	Nickeloxid	Wolframtrioxid
I	handelsübliches, schwarzes Pulver (NiO_{1+x})	handelsübliches Pulver (zitronengelbes WO_3)
II	geglühtes Pulver (grün) (stöchiometrisches NiO)	geglühtes Pulver (stöchiometrisches, wasserfreies WO_3)
III	in wässriger Lösung entstandene Mischfällung	
IV	gesinterte Presslinge (vergl. 3.1.1.1.)	gesinterte Presslinge (vergl. 3.1.2.1.)
V	gesinterte Presslinge (vergl. 3.1.1.1.)	erstarrte Schmelzen (vergl. 3.1.2.2.)
VI	Einkristalle: (100)-Spaltflächen (111)-Schnitte (111)-Oktaederflächen	gesinterte Presslinge und erstarrte Schmelzen
VII	Einkristalle: (100)-Schnitte (111)-Schnitte	Einkristalle: (001)-Flächen

3.1. Darstellung und Charakterisierung der Komponenten

3.1.1. Nickeloxid

Wo Nickeloxid als pulverförmige Substanz eingesetzt wurde, fand Nickeloxid schwarz reinst der Firma Merck (Artikel 6723) Verwendung.

Aus der Literatur [61] ist bekannt, dass Nickeloxid bis zu einer Zusammensetzung $\text{NiO}_{1,32}$ Sauerstoff aufnehmen kann, wobei sich seine Farbe von hellgrün (stöchiometrische Zusammensetzung) nach schwarz ändert. Nach der heutigen Ansicht besitzt das von der stöchiometrischen Zusammensetzung abweichende Nickeloxid ein intaktes Anionenteilgitter und Leerstellen im Kationenteilgitter. Zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität muss die Vakanz eines Ni^{2+} -Ions durch Auftreten zweier Ni^{3+} -Ionen kompensiert werden.

Die gravimetrische Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim ergab für das schwarze handelsübliche Nickeloxid die Zusammensetzung $\text{NiO}_{1,17}$ (bzw. $\text{Ni}_{0,86}\text{O}$). Die Zersetzung des gleichen Nickeloxids auf der Thermowaage (TGS-2 der Firma Perkin Elmer) im N_2 -Strom gemäss der Reaktion $\text{NiO}_{1+x} \rightarrow \text{NiO} + x/2 \text{O}_2$ ergab die Zusammensetzung $\text{NiO}_{1,21}$ (vergl. dazu Abb. 3), was mit der chemischen Analyse befriedigend übereinstimmt.

Nach dreistündigem Glühen bei 1200°C in Luft und nachfolgendem Abschrecken liegt das grüne Nickeloxid vor, welches nach der chemischen Analyse die stöchiometrische Zusammensetzung NiO aufweist [36].

Aus dem Verlauf der TG-Kurve in Abbildung 3 ist ersichtlich, dass bereits bei Raumtemperatur die Desorption von Wasser beginnt. Die Ursache der bei 226°C einsetzenden Gewichtszunahme wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht abgeklärt. Sie könnte auf einen Effekt im Zusammenhang mit dem noch wenig erforschten ausgeprägt nicht-stöchiometrischen System Ni-O zurückzuführen sein.

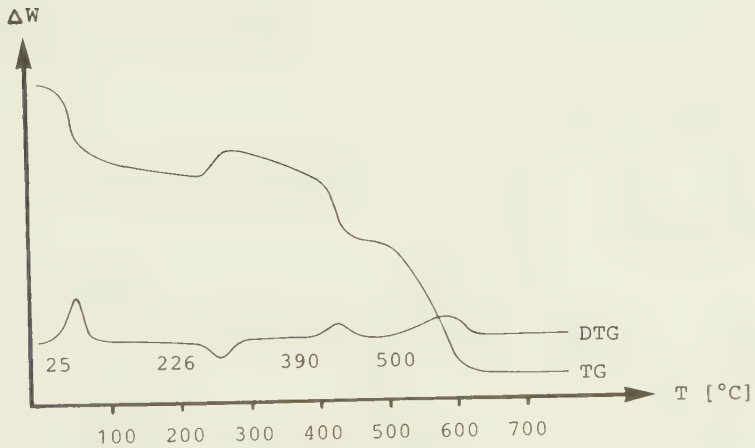


Abb. 3: Thermogravimetrie(TG)- und Differential-Thermogravimetrie(DTG)-Kurven von handelsüblichem schwarzem Nickeloxid

Einwaage: 8,54 mg

Heizrate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Atmosphäre: N_2 , strömend

Schliesslich erfolgt ein Gewichtsverlust in zwei Stufen, welche bei 390 bzw. 500°C einsetzen und der Abspaltung von Sauerstoff entsprechen.

Bošković und Živanović [62] untersuchten das thermische Verhalten von Presslingen aus schwarzem Nickeloxid mittels dilatometrischer Messungen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt.

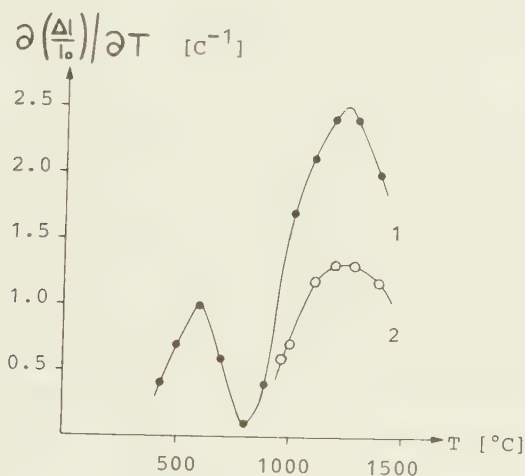


Abb. 4: Schrumpfrate von schwarzem (1) und grünem (2) Nickeloxid als Funktion der Temperatur nach Bošković und Živanović [62]

Die Nickeloxidpresslinge wurden unter einem Druck von $4,9 \cdot 10^7 \text{ Nm}^{-2}$ hergestellt.

Aus Abbildung 4 ist ersichtlich, dass das erste Sintermaximum bei 600°C liegt, also mit dem Maximum der zweiten Stufe der Sauerstoffabspaltung in der TG-Kurve (Abb. 3) zusammenfällt. Für das Auftreten dieser ersten Sinterphase ist offensichtlich die Reduktion des schwarzen Nickeloxids verantwortlich. Diese erste Phase des Schrumpfens fehlt daher auch beim Nickeloxid stöchiometrischer Zusammensetzung.

Die zweite Sinterphase besitzt bei 1250°C ein Maximum, setzt aber bereits oberhalb 900°C ein, d.h. wenig unterhalb der Tammann-Temperatur von Nickeloxid (997°C).

3.1.1.1. NiO-Sintertabletten

Das handelsübliche schwarze Nickeloxid wurde zur Befreiung von allfällig absorbiertem Wasser (vergl. TG-Kurve Abb. 3) während 100 Stunden bei 50°C in den Trockenschrank gestellt. Das so behandelte Pulver wurde in einer Stahlpresse unter einem Druck von $7,8 \cdot 10^7 \text{ Nm}^{-2}$ zu zylindrischen Tabletten von 7 mm Durchmesser und 2-3 mm Höhe gepresst. Hernach wurden die Presslinge an Luft auf einer Platinunterlage bei folgenden Temperaturen stufenweise geglüht:

76 h:	550°C	1. Sinterphase
92 h:	1220°C	2. Sinterphase
42 h:	1480°C	
9 h:	1560°C	

3.1.1.2. NiO-Einkristalle

Als Ausgangsmaterial diente einerseits ein handelsüblicher stabförmiger NiO-Einkristall (Kristallhandel Kelpin, D-6906 Leimen bei Heidelberg; angegebene Reinheit: 99,9%) und anderseits in oktaedrischem Habitus gewachsene Kristalle (freund-

licherweise von B. Wanklyn, Clarendon Laboratory, Oxford, zur Verfügung gestellt). Die Röntgenfluoreszenzanalyse der letzteren Kristalle ergab als Verunreinigungen Pb und Fe je $<0,1\%$.

NiO besitzt entlang der (100)-Netzebenen eine ausgeprägte Spaltbarkeit. In den Experimenten wurden neben den Spaltstücken des stabförmigen Kristalls auch Trennschnitte mit (100)- und (111)-Flächen eingesetzt. Die Spaltstücke und die oktaedrischen Kristalle wurden ohne Oberflächenbehandlung im Experiment eingesetzt. Dies garantiert eine grössere Genauigkeit der Flächenorientierung, denn beim Schleifen und Polieren ist mit Verkipfung zu rechnen. Ebenso vermeidet man die beim Polieren entstehende Störung des Gitters an der Kristalloberfläche.

3.1.1.3. Oberflächenbehandlung von NiO-Proben

Die Sintertabletten sowie die Schnittflächen von Einkristallen wurden auf Siliciumcarbid-Papier (Firma Buehler Ltd. 2120 Greenwood St. Evanston, Ill. USA, 60204; Körnung 240-600 Grit) nass geschliffen und mittels Diamantpaste bis hinunter zu $1/4 \mu\text{m}$ Korngrösse poliert. Die Reinigung erfolgte in Aceton p.a. Merck im Ultraschallbad während einiger Minuten. Einkristalle wurden hernach im Platinschiffchen an Luft während 48 Stunden bei 1225°C getempert. Dünnschliffe solcher Kristalle zeigten im Durchlicht eine hellgrüne Färbung.

3.1.1.4. Charakterisierung der NiO-Proben

Die NiO-Sintertabletten weisen eine schwarz-grüne Färbung auf. Die Grundfläche der zylindrischen Presslinge besitzt eine ausgesprochene Vorzugsorientierung der (111)-Netzebene parallel

zur Stirnfläche, wie dies ein Vergleich der Röntgendiffraktometeraufnahmen mit den Werten der ASTM-Kartei (Nr.: 4-0835) zeigt.

Nach Lichtmikroskop- und PhEEM-Aufnahmen liegt die Kristallitgrösse zwischen 10 und 60 μm und höher. Die zwischen den Körnern vorhandenen Poren betragen im Durchmesser höchstens 10 bis 30 μm ; die meisten sind jedoch deutlich kleiner. Kleinere Poren befinden sich innerhalb der Körner. Grösstenteils handelt es sich um ein System abgeschlossener Poren, welche also nicht durch Kanäle miteinander verbunden sind.

Die Charakterisierung der Einkristallflächen erfolgte mit dem Röntgendiffraktometer und mittels Laue-Rückstrahlaufnahmen. In den Kristallen waren keine lichtmikroskopisch sichtbaren Poren oder Einschlüsse zu finden.

Dass die Zusammensetzung der Einkristalle nahe der stöchiometrischen liegt, ist an der hellgrünen Färbung der Dünnschliffe zu erkennen. Bei genau stöchiometrischer Zusammensetzung ist die kontinuierliche Lichtabsorption schwach. Diese ist abhängig von der Fehlstellenkonzentration, so dass die gute Durchlässigkeit zwischen 1,75 und 2,75 eV die grüne Färbung bedingt [61].

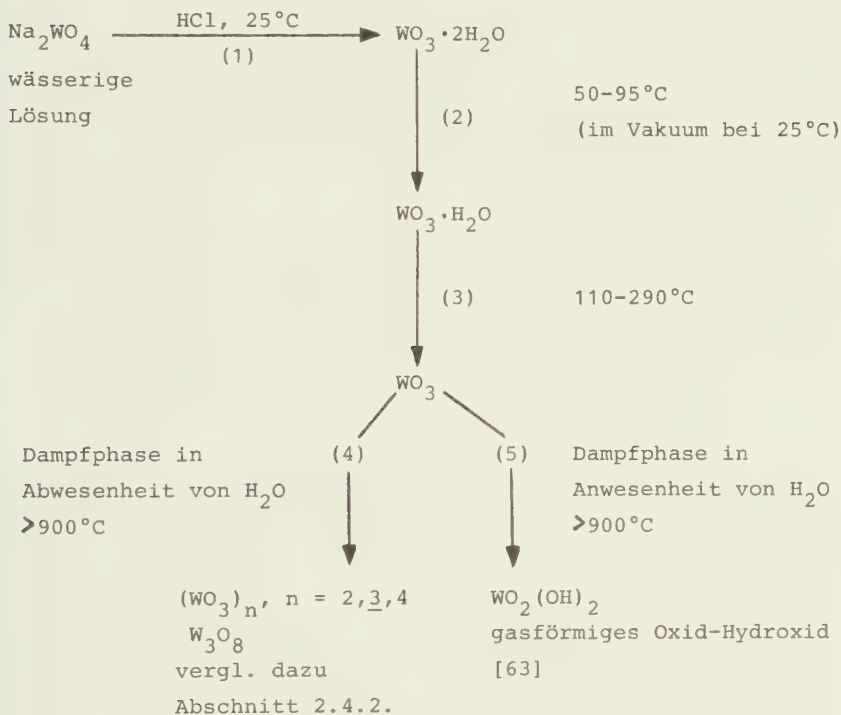
3.1.2. Wolframtrioxid

Das handelsübliche WO_3 puriss (99,9%) der Firma Fluka stellt ein hellgelbes, sehr feines Pulver dar, welches in Röntgenbeugungsexperimenten teilchengrößenbedingte Reflexverbreiterung zeigt.

Im IR-Spektrum findet man die O-H-Valenzschwingung (oberhalb 3000 cm^{-1}), die H-O-H-Deformationsschwingung (zwischen 1600 und 1700 cm^{-1}), sowie eine deutliche Absorption bei 940 cm^{-1} .

Die Substanz ist somit mit Hydraten des WO_3 verunreinigt [36]. An dieser Stelle soll daher das System $\text{WO}_3\text{-H}_2\text{O}$ näher betrachtet werden.

Das folgende Schema zeigt die Darstellung und das thermische Verhalten von Wolframtrioxid-Hydraten:



Die Stufen (2) und (3) zeigen eine gewisse Analogie zur Entwässerung von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [64,65].

Zwischen 300 und 900°C liegt gemäß dem erwähnten Schema keine stabile Verbindung zwischen WO_3 und H_2O vor.

Ein Ausglühen der handelsüblichen Substanz bei 800°C während 100 Stunden an Luft im Platintiegel liefert somit das reine WO_3 , wie durch das IR-Spektrum bestätigt wird.

3.1.2.1. WO₃-Sintertabletten

WO₃ (puriss. Fluka) wurde zur Entfernung von adsorbierter Feuchtigkeit 12 Stunden bei 200°C in den Trockenschrank gestellt. Das Pulver wurde in einer Stahlpresse unter einem Druck von $1,3 \cdot 10^7 \text{ Nm}^{-2}$ zu Tabletten von 10 mm Durchmesser und 1-2 mm Höhe gepresst. Die Presslinge wurden auf einer Platinunterlage an Luft bei folgenden Temperaturen stufenweise geglüht:

100 h: 800°C

5 h: 1200°C

Die Sintertabletten sind hell oliv-grün gefärbt.

Eine plane Fläche wurde durch trockenes Abreiben der Tabletten auf SiC-Papier der Körnung 0000 Grit (Fa. Buehler) erhalten.

Die Reinigung erfolgte in Aceton p.a. Merck im Ultraschallbad während einigen Minuten.

3.1.2.2. Erstarrte Schmelzblöcke

Das bei 800°C an Luft während 100 Stunden ausgeglühte Wolframtrioxid wurde im Platinschiffchen an Luft aufgeschmolzen. Die Expositionszeit im Ofen bei 1480°C betrug 6 Minuten. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte innerhalb weniger Minuten. Der entstandene Schmelzblock wurde zerkleinert und geeignete Stücke auf Siliciumcarbid-Papier (Fa. Buehler, Körnung 240-600 Grit) nass geschliffen. Das Polieren erfolgte mit Diamantpaste bis hinunter zu $1/4 \text{ }\mu\text{m}$ Korngrösse. Gereinigt wurde in Aceton p.a. Merck im Ultraschallbad während einigen Minuten.

3.1.2.3. WO₃-Einkristalle

Es standen plättchenförmige Kristalle mit ausgeprägten (001)-Flächen zur Verfügung (B. Wanklyn, Clarendon Laboratory, Oxford). Nach Einbettung in Technovit 3040 wurden die Kristalle der gleichen Oberflächenbehandlung unterzogen wie die Bruchstücke der erstarrten WO₃-Schmelze. Das Einbettmittel wurde hierauf in Methylenchlorid abgelöst. Hernach folgte eine Reinigung in Aceton p.a. Merck im Ultraschallbad während einigen Minuten. Die Kristalle wurden schliesslich auf einer Platinunterlage an Luft bei 800°C während 48 Stunden getempert.

3.1.2.4. Charakterisierung der WO₃-Proben

Die WO₃-Proben wurden röntgenographisch auf dem Pulverdiffraktometer charakterisiert. In den Sintertabletten liegt weitgehend statistische Kornverteilung vor, wie ein Vergleich der gemessenen Reflexe mit den Literaturwerten für monoklines WO₃ [66] zeigt.

Der erstarrte Schmelzblock besteht aus bis einige Millimeter grossen einkristallinen Plättchen von einer Dicke zwischen 10 und 50 µm, welche bereichsweise aufeinander geschichtet sind. In den meisten Fällen gelang es, die Bruchstücke des erstarrten Blocks parallel zu solchen Plättchen anzuschleifen. Die Plättchenfläche ist parallel zur (001)-Netzebene des monoklinen WO₃.

Auf den (001)-Flächen erstarrter Schmelzblockstücke sowie der WO₃-Einkristalle findet man im polarisierten Licht Streifenscharen, welche parallel zur Kristallkante oder in einem Winkel von ca. 45° zu ihr verlaufen. Es handelt sich dabei um eine Domänenstruktur mit (110)- und (100)-Zwillings Ebenen (sog.

a-b-Domänen), wie sie in der Literatur bereits beschrieben worden sind [54,67].

Nach dem Tempern polierter WO_3 -Schmelzkörper bei etwa 1000°C sind im Lichtmikroskop Vertiefungen von verzerrt quadratisch pyramidalem Aufbau sichtbar. Es sind dies Stellen, wo bevorzugt WO_3 verdampft ist. Sie stehen somit in gewisser Analogie zu Aetzgruben wie sie Kleber et al. [67] beschrieben haben. Ihre Anzahl kann daher zur Abschätzung der Versetzungsdichte dienen. Es ergibt sich aufgrund von Lichtmikroskopaufnahmen eine Grubendichte von $8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Kristalle, welche durch chemischen Transport (Cl_2 , HCl , CCl_4 /p=2-100 Torr) in einem Temperaturgefälle $1100 \rightarrow 1050^\circ\text{C}$ dargestellt wurden, wiesen eine Aetzgrubendichte von ca. 10^3 cm^{-2} auf [67].

Die einzelnen Plättchen aus der erstarrten Schmelze sind durchsichtig klar und gelbgrün gefärbt. Nach der Literatur [67] ist die Grünfärbung auf eine partielle Reduktion von Wolframionen zurückzuführen.

In WO_{3-x} liegen innerhalb des Bereichs $0 \leq x \leq 0,06$ Punktdefekte vor. Bei grösserem Sauerstoffdefizit tritt kristallographische Scherung auf [68].

3.1.3. Nickelwolframat

Zu Vergleichszwecken wurden durch Festkörperreaktion in pulverförmigen Gemengen erzeugte Proben herangezogen, sowie aus wässrigen Lösungen ausgefällte Produktvorstufen, welche nach Lufttrocknung gegläht wurden. Ebenso standen durch chemischen Transport dargestellte NiWO_4 -Einkristalle zur Verfügung (freundlicherweise erhalten von Prof.Dr. F.P. Emmenegger, Inst. de Chimie Inorg. et Analyt. Université, 1700 Fribourg).

3.1.3.1. NiWO_4 durch Reaktion im festen Zustand

Aequimolare Gemenge der handelsüblichen Komponenten Nickel-oxid und Wolframtrioxid wurden im Achatmörser mit Aceton p.a. Merck zu einem dünnflüssigen Brei verrieben. Nach Erreichen gleichmässiger Durchmischung wurden die Proben zwei Stunden bei 80°C getrocknet und hernach 15 Minuten in der Kugelmühle gemahlen.

Die Umsetzung erfolgte durch 72-stündiges Glühen an Luft im Platinschiffchen bei 1000°C . Wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde [36] sind die Teilchengrössen der verwendeten Komponenten genügend klein, so dass nach diesem Vorgehen vollständiger Reaktionsumsatz erwartet werden kann.

Das entstandene NiWO_4 weist braungelbe Färbung auf und ist röntgenographisch rein (ASTM-No.: 15-755).

3.1.3.2. NiWO_4 aus Fällungsreaktionen in wässriger Lösung

Aequivalente Mengen 0,1 molarer wässriger Lösungen von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. Merck und $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puriss. p.a. Fluka wurden auf einen pH von 3,0 bzw. 8,6 eingestellt und unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur zusammengegossen [35]. Der pH-Wert der Mischung betrug 7,5. Der entstandene weisslich grüne Niederschlag wurde durch eine Glasfritte (G 4) abfiltriert, einige Male mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Wie IR-Spektren solcher Niederschläge zeigen, ist eine Mitfällung von Nitrat unvermeidbar. Wird hingegen aus Nickelchloridlösung (p.a. Merck) mit Ammoniumparawolframat (puriss. Fluka) gefällt - die pH-Werte betrugen für die NiCl_2 -Lösung 3,0, für die Ammoniumparawolframatlösung 9,6 und für die Mischung 8,9 - so ist der Niederschlag mit Ammonium- und

Chloridionen verunreinigt, welche beim Glühen als Ammoniumchlorid bei ca. 340°C wegsublimieren.

Die weisslich grünen Fällungen sind alle röntgenamorph. Im Transmissionselektronenmikroskop lassen sich selbst bei 100'000-facher Vergrösserung keine definierten Teilchen erkennen.

Wie Heiz-Röntgen-Aufnahmen (Guinier-Lenné) zeigen, entsteht bei 450°C aus der röntgenamorphen Substanz eine neue Nickelwolframatphase. Sie wurde bereits in der Literatur [35] erwähnt, jedoch nicht charakterisiert und soll im Folgenden wie in der zitierten Arbeit als φ -Phase bezeichnet werden. Oberhalb 500°C wandelt sich diese Phase irreversibel in monoklines NiWO_4 um. TG-DTA-Kurven (Mettler TA 1) zeigen nach einer endothermen Wasserabspaltung, welche bei ca. 80°C einsetzt und ca. 4 Mol H_2O entspricht, zwei exotherme Reaktionen bei $T_{\text{eo}} = 475^\circ\text{C}$ bzw. 522°C . Wie der Vergleich mit den Guinier-Lenné-Aufnahmen zeigt, entsprechen sie der Bildung von $\varphi\text{-NiWO}_4$ bzw. von monoklinem NiWO_4 .

Nach einstündigem Ausglühen bei 700°C eines Niederschlags, welcher aus Na_2WO_4 -Lösung mit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ gefällt wurde, entsteht nur das monokline NiWO_4 , wobei die intensivsten WO_3 -Reflexe in Röntgenaufnahmen noch schwach sichtbar sind.

Niederschläge, welche mit Ammoniumparawolframat aus NiCl_2 -Lösung gefällt wurden, bestehen nach fünfständigem Glühen in Luft bei 700°C aus reinem, monoklinem NiWO_4 , sind also nicht mehr mit WO_3 verunreinigt. Das Auftreten von überschüssigem WO_3 ist eine Frage der Fällungsbedingungen. Je tiefer der pH-Wert der Mischung, desto höher ist der WO_3 -Anteil in der Fällung (Bildung von Isopolysäuren).

3.1.3.3. Charakterisierung von Φ -NiWO₄

Die durch Ausglühen (4 h/480°C/Luft) der weisslich grünen Mischfällung entstandene Φ -Phase wurde mit Hilfe des Röntgendiffraktometers untersucht. Die gefundenen Reflexe sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Der Reflexsatz lässt sich tetragonal indizieren, wobei nach einer "least-square"-Verfeinerung folgende Zellparameter ermittelt wurden:

$$a_o = 6,263(8) \text{ \AA}, \quad c_o = 5,541(11) \text{ \AA}$$

$2\theta_{\text{beob}}$ [°]	β [°]	I/I_o	d_{beob} [Å]	d_{calc} [Å]	(1)	(2)	(1)-(2)	hkl
14.15	0.3	50	6.26	6.26	152	152	0	100
28.52	0.5	100	3.130	3.132	607	606	1	200
32.50	0.6	70	2.755	2.771	783	774	9	002
38.45	0.7	65	2.341	2.349	1084	1077	7	112
43.25	0.7	40	2.092	2.088	1358	1364	-6	300
44.25	0.7	35	2.047	2.056	1419	1406	13	221
46.70	0.9	25	1.945	1.954	1571	1557	14	301
53.60	0.9	20	1.710	1.705	2033	2045	-12	113
57.80	0.9	25	1.595	1.591	2336	2348	-12	203
61.30	0.9	35	1.512	1.507	2599	2617	-18	401
63.55	0.9	20	1.464	1.465	2773	2769	4	411
65.70	1.0	20	1.421	1.418	2942	2954	-12	223

Tab. 6: Gefundene Reflexe für Φ -NiWO₄ (tetragonal); CuK α -Strahlung

β = Halbwertsbreite (2θ)

$$(1): \sin^2 \theta_{\text{beob}} \cdot 10^4 \quad (2): \sin^2 \theta_{\text{calc}} \cdot 10^4$$

Das Linienprofil der vermessenen Reflexe ist asymmetrisch.

Da es sich um ein sehr feinteiliges Produkt handelt, findet man

eine korngrößenbedingte Reflexverbreiterung. Die Teilchengröße beträgt nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen 1000-1500 Å.

Der Versuch der Ableitung eines Strukturvorschlages aus Kristallchemischen Überlegungen hat anhand der vorliegenden Information kein eindeutiges Resultat ergeben. Vielleicht liesse sich die Struktur von φ -NiWO₄ aus dem Rutil- oder dem α -PbO₂-Typ ableiten.

Versuche diese tetragonale NiWO₄-Phase in kristallinerer Form zu erhalten (Hydrothermalsynthese: N₂ 850 atm/150°C; Zucht aus einer NaNO₃-Schmelze bei 340°C) scheiterten. Es entstand in sämtlichen Fällen monoklines NiWO₄.

Selbst wenn der amorphe Niederschlag zu einer Tablette gepresst wird ($p = 7,8 \cdot 10^8 \text{ Nm}^{-2}$) bildet sich unter den Bedingungen, die bei Verwendung des lockeren Pulvers zur φ -Phase führen, neben dem tetragonalen ein beachtlicher Anteil an monoklinem NiWO₄. Die tetragonale Phase ist also thermodynamisch instabil und kann sich nur unter ganz speziellen Bedingungen bilden.

3.2. Aufbau der Versuchsserien

Die Nickeloxid- und die Wolframtrioxid-Komponenten wurden mit den planparallelen Flächen ohne Druckanwendung aufeinander gelegt und das System auf einer Platinunterlage in die Reaktionsapparatur gebracht, wie sie in Abbildung 5 dargestellt ist.

Es wurde ein Rhodium-Rohr-Ofen der Firma Heraeus (ROR 2,5/30) mit einem Kontaktgerät und Messwerkregler RK 192 der Firma BBC Metrawatt verwendet. Zur Temperaturmessung diente ein PtRh 18-Thermoelement, welches an ein Digital-Millivoltmeter oder zur kontinuierlichen Temperaturregistrierung an einen Millivolt-schreiber (Houston EB 5 117-5) angeschlossen wurde.

Die zeitlichen Temperaturschwankungen, über mehrere Stunden gemessen, betrugen am Probenort höchstens $\pm 5^\circ\text{C}$.

Unterhalb 1100°C konnte ein Reaktionsrohr aus Quarz verwendet werden. Es wurde jeweils in den vorgeheizten Ofen hineingeschoben und nach erfolgter Reaktion rasch herausgezogen. Das Reaktionssystem war dann innerhalb 8 Minuten auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt bzw. auf eine Temperatur abgekühlt, bei der keine Reaktion mehr erfolgt.

Oberhalb 1100°C musste ein Alsintrrohr (Al_2O_3) eingesetzt werden. Da dieses keine grossen Temperatursprünge erträgt, wurde langsam aufgeheizt bzw. abgekühlt. Gegenüber den langen Reaktionszeiten sind jedoch die Aufheiz- und Abkühlzeiten vernachlässigbar klein.

Das Reaktionsrohr und die Gasanschlüsse wurden vor der Reaktion mehrmals evakuiert ($p < 0,1$ Torr) und mit dem entsprechenden Gas einige Male gespült. Während der Reaktion wurde der Gasstrom aufrecht erhalten ($p = 1$ atm, Durchflussrate: 20 ml/min).

Als Gase kamen N_2 , O_2 und Luft in Frage. N_2 und O_2 wurden bei den Sauerstoff- und Wasserstoffwerken AG Luzern bezogen, welche folgende Spezifikationen angeben:

Stickstoff: Reinheit $> 99,999\%$

Verunreinigungen: $\text{O}_2 < 2 \cdot 10^{-4} \text{ Vol\%}$
 $\text{H}_2\text{O} < 3 \cdot 10^{-4} \text{ Vol\%}$

Sauerstoff: Reinheit $> 99,5\%$

Verunreinigungen: Ar, N_2 , H_2O

Nach erfolgter Reaktion wurde das Reaktionssystem in Kunstharz eingebettet (Technovit 3040, Durmetall oder Scandi-Plast mit Aequidur-Härteangleicher), senkrecht zu den Kontaktflächen angeschliffen und mit Diamantpaste bis herab zu $1/4 \mu\text{m}$ Korngrösse poliert.

Zur Ermittlung kinetischer Daten wurden ausschliesslich Produktschichtdicken-Messungen herangezogen. An mindestens 10 Stellen wurde die Schichtdicke mittels eines Messokulars bei 450-facher Vergrösserung im Lichtmikroskop (Zetopan, Reichert) bestimmt und ein Mittelwert gebildet.

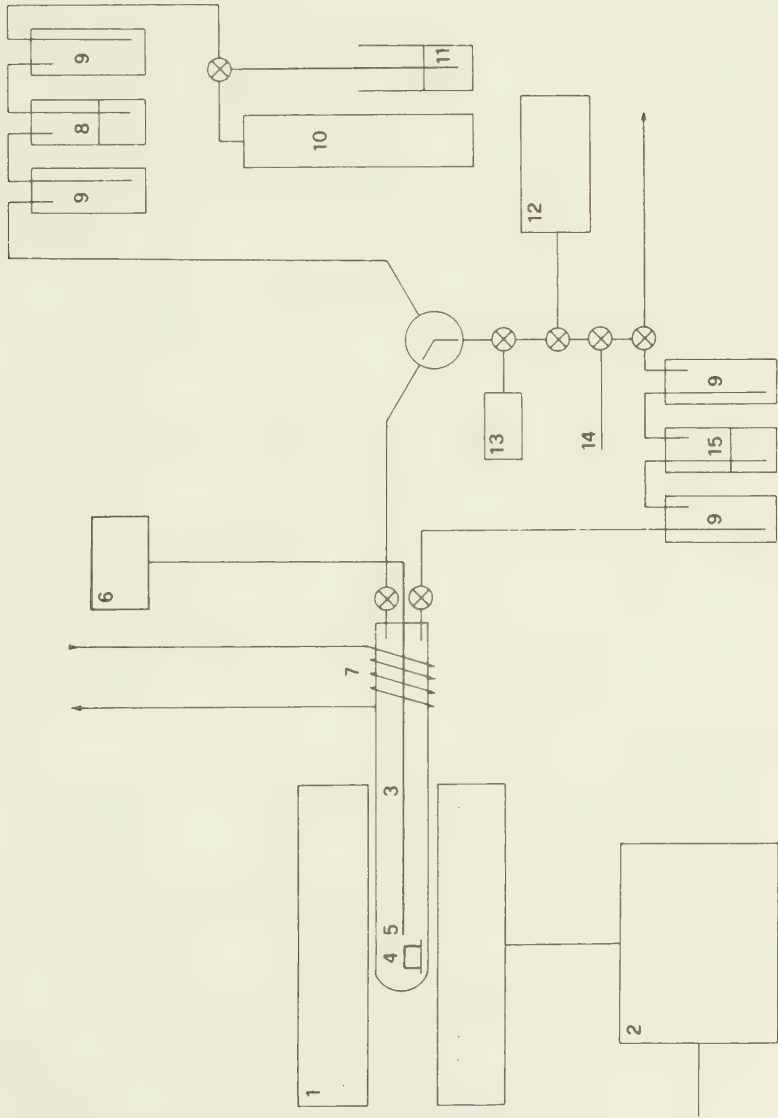


Abb. 5: Reaktionsapparat

Legende zu Abbildung 5:

- 1 Rhodium-Rohröfen ($T_{\text{max}} = 1700^{\circ}\text{C}$)
- 2 Ofentemperatursteuerung
- 3 Reaktionsrohr (Quarz oder Alsint)
- 4 Reaktionssystem
- 5 Thermoelement (PtRh "El 18")
- 6 Temperaturregistrierung (Digital-mV-Meter oder mV-Schreiber)
- 7 Wasserkühlung
- 8 Gaseinlass mit Siliconöl-Absperrung (Ventilwirkung, Durchflussskontrolle)
- 9 Puffervolumen
- 10 Gas-Druckflasche (O_2 oder N_2)
- 11 Gasauslass zur Spülung des Rohrabschnittes zwischen Druckflasche und Hahn
- 12 Rotationsvakuumpumpe (0,01 Torr)
- 13 Manometer McLeod (10 - 0,001 Torr)
- 14 Pumpenbelüftung
- 15 Gasausgang mit Siliconöl-Absperrung

Morphologische Untersuchungen erfolgten sowohl an den Kontaktflächen als auch an polierten Schnitten senkrecht zu den Kontaktflächen. Als Untersuchungsgeräte eigneten sich vor allem das Lichtmikroskop, das Rasterelektronenmikroskop (Stereoscan S 4, Cambridge Scientific Instruments Ltd.) und das Photoemissions-Elektronenmikroskop (Metioskop KE-3, Balzers). Zur Ermittlung kristallographischer Wachstumsbeziehungen zwischen Edukt- und Produktphase diente ein Zweikreis-Röntgendiffraktometer (Picker Cat. No. 3488). Konzentrationsprofile wurden am kristallographischen Institut der ETHZ mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde (ARL-EMX) bestimmt.

3.3. Morphologische Untersuchungen

3.3.1. Allgemeines

Von einigen speziellen Fällen abgesehen, haftet die entstandene Produktschicht am NiO und kann nicht zerstörungsfrei entfernt werden. Das WO_3 dagegen lässt sich leicht vom übrigen Teil des Reaktionssystems ablösen. Der Kontakt an der Phasengrenze NiO/NiWO_4 ist also nahezu ideal.

Dank dem plastischen Fließen des Wolframtrioxids bei hohen Temperaturen besteht auch zwischen der Produktschicht und WO_3 ein guter mechanischer Kontakt. Im Lichtmikroskop findet man auf der Kontaktfläche des Wolframtrioxids den Abdruck der Oberflächengestalt der obersten NiWO_4 -Schicht.

Die Wolframat-Bildung bleibt jedoch nicht auf die Kontaktzone zwischen NiO und WO_3 beschränkt, sondern findet auch an all jenen Stellen des Nickeloxids statt, welche mit der Atmosphäre in Berührung standen. Dafür ist neben Oberflächendiffusion vor allem die relativ hohe Verdampfungsrate des Wolframtrioxids

oberhalb 900°C verantwortlich zu machen. Die Produktschicht weist in der Kontaktzone die grösste Dicke auf, kann aber bei hohen Temperaturen ($T > 900^\circ\text{C}$) und in Sauerstoffatmosphäre weit darüber hinaus von gleicher Stärke sein.

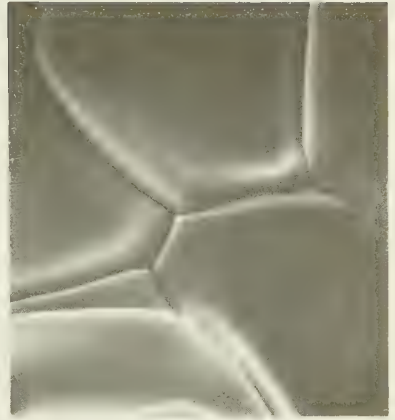
3.3.2. NiWO_4 -Bildung auf polykristallinem NiO

Die Produktmorphologie der Kontaktfläche zum WO_3 ist aus Abbildung 6a) ersichtlich. Die einzelnen Kristallite sind dicht miteinander verwachsen. Ihre Gestalt gleicht NiWO_4 -Kristallen, welche aus hypo-eutektischen Schmelzen [36] des Systems NiWO_4 - WO_3 erhalten werden (idiomorphe Kristalle). Da die Reaktionstemperatur deutlich unter der eutektischen Temperatur liegt, ist nicht mit dem Auftreten einer lokalen Schmelze zu rechnen. Es scheint, dass es sich hier um den für NiWO_4 typischen Kristallhabitus handelt, welcher bei der Entstehung nicht durch die Morphologie des WO_3 beeinflusst wird.

Abbildung 7 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme eines senkrecht zur Kontaktfläche angeschliffenen Reaktionssystems. Daraus ist ersichtlich, dass die Produktschicht aus zwei morphologisch verschiedenen Teilschichten besteht. Beide sind aus monoklinem Nickelwolframat (NiWO_4), wie röntgenographische und mikroanalytische (Elektronenstrahl-Mikrosonde) Untersuchungen ergeben. Die WO_3 -seitige Teilschicht setzt sich aus länglich-prismatischen Kristallen zusammen, welche dicht miteinander verwachsen sind. Sie sind mehr oder weniger exakt in Reaktionsrichtung orientiert. Es handelt sich um die gleichen Kristalle, deren Aufsicht in Abbildung 6a) zu sehen ist. Die Morphologie der NiO-seitigen Teilschicht gleicht stark derjenigen des Nickeloxids. Dies verdeutlicht den Einfluss den das



a) 10 µm



b) 5 µm

Abb. 6: REM-Aufnahmen der Produktschicht (Kontaktfläche zum WO_3)

a) Auf polykristallinem NiO entstandenes NiWO_4
(2 h/1005°C/ O_2)

b) Auf (100)NiO entstandenes NiWO_4
(124 h/1075°C/Luft)

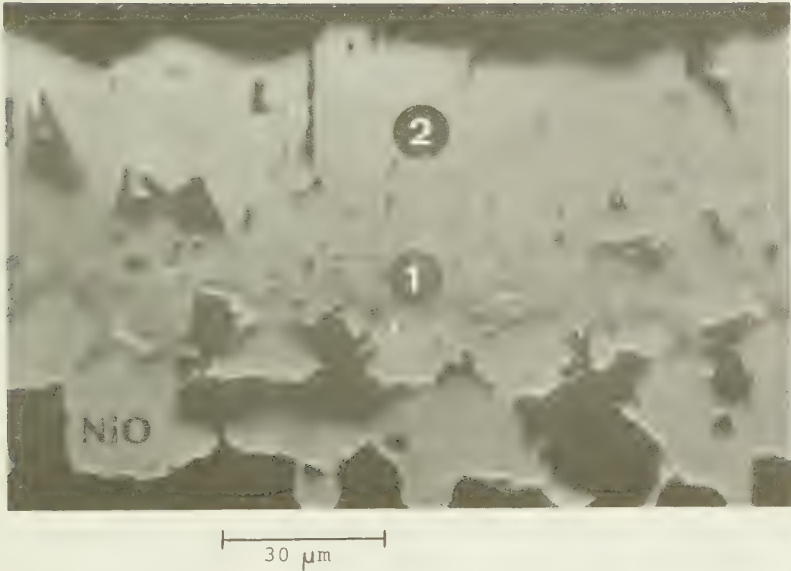


Abb. 7: Lichtmikroskopische Aufnahme einer NiWO_4 -Schicht auf polykristallinem NiO , senkrecht zur Reaktionsfläche (17 d/1005°C/ O_2)

(1) NiO -seitige Produktschicht

(2) WO_3 -seitige Produktschicht

Durch das Schleifen können im polykristallinen Material einzelne Körner aus dem Gefüge herausgerissen werden. Diese Stellen erscheinen in der Aufnahme als dunkle Flecken.

Nickeloxid auf die Ausbildung der Gestalt des Produktes nimmt. Das NiWO_4 ist denn auch untrennbar mit dem NiO verwachsen.

3.3.3. NiWO_4 -Bildung auf einkristallinem NiO

Die Produktkristalle der WO_3 -seitigen Teilschicht sind von gleicher Gestalt wie jene auf polykristallinem NiO . Ganz gleichgültig, ob als WO_3 -Komponente ein Sinterkörper, ein Teilstück erstarrter Schmelze oder ein Einkristall eingesetzt wird, bleibt die Morphologie unverändert, vergl. dazu Abbildung 6b).

Die leichte Strukturierung der NiWO_4 -Kristalliten in Abbildung 6a) ist auf Oberflächenrauigkeit zurückzuführen, welche aber nach langer Reaktionszeit durch Rekristallisation verschwindet. Mit zunehmender Reaktionszeit werden auch die Produktkristallite grösser.

Bei der NiO -seitigen Teilschicht liegen komplexere Verhältnisse vor.

Abbildung 8 gibt einen schematischen Ueberblick der Produktgestaltung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Die Verhältnisse sollen im Folgenden in getrennten Abschnitten erklärt werden.

3.3.3.1. NiWO_4 -Bildung auf (100) NiO

Bei Umsetzungen auf der (100)-Fläche des NiO blättert nach langer Reaktionszeit sowohl in O_2 als auch in N_2 die WO_3 -seitige Teilschicht ab. Es bleibt dann nur noch das NiO -seitige Produkt am Nickeloxid haften. Im Rasterelektronenmikroskop lässt diese Schicht in Aufsicht ein feinkörniges polykristallines Gefüge erkennen (Abbildung 9).

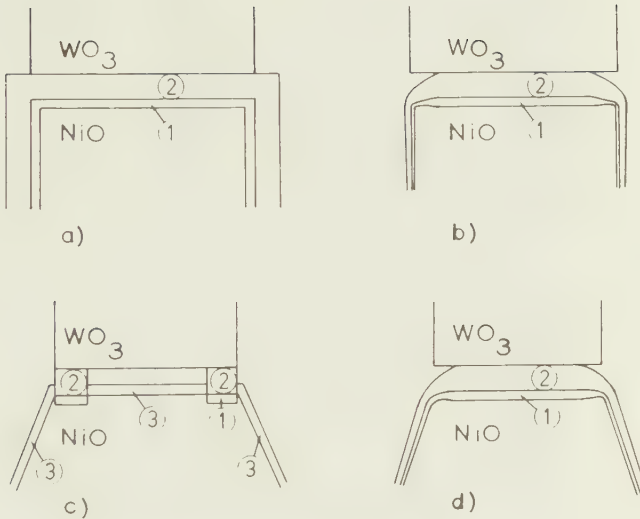


Abb. 8: Schematischer Ueberblick der Produktgestaltung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zwischen 915 und 1130°C

a) NiWO_4 auf (100)NiO in O_2

b) NiWO_4 auf (100)NiO in N_2

c) NiWO_4 auf (111)NiO in O_2

d) NiWO_4 auf (111)NiO in N_2

(1) NiO-seitige Produkt-Teilschicht

(2) WO_3 -seitige Produkt-Teilschicht

(3) spiegelnde ("einkristalline") Produktschicht

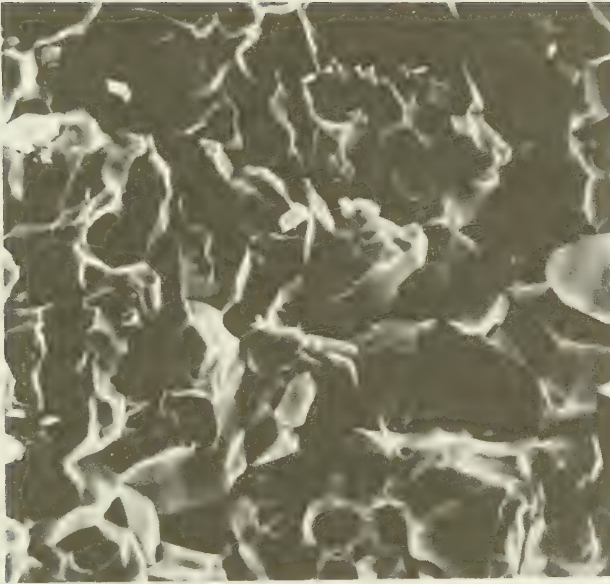


Abb. 9: REM-Aufnahme der NiO-seitigen Produkt-Teilschicht
auf (100)NiO in Aufsicht nach Entfernen der WO₃-
seitigen Produkt-Teilschicht
(48 d/975°C/Luft)

Es ist ein feinkörniges polykristallines Gefüge mit
Poren in den NiWO₄-Kristalliten erkennbar.

Senkrecht zur Reaktionsfläche findet man eine mit zahlreichen kleinen Poren durchsetzte Schicht (Abbildung 10). Z.T. treten an der Phasengrenze zum NiO grössere Poren auf, die bis ins Nickeloxid hineinreichen können.

Es ist nicht möglich, die einzelnen Körner der NiO-seitigen Schicht zu unterscheiden, wie dies in der Aufsicht der Fall ist. Vermutlich sind sie im Verlaufe der Reaktion zu einem sehr dichten Gefüge gesintert, das nach dem Polieren die einzelnen Kristallite im Lichtmikroskop nicht mehr erkennen lässt. In der Aufsicht handelt es sich jedoch um eine Bruchfläche, deren Relief die einzelnen Körner erkennen lässt.

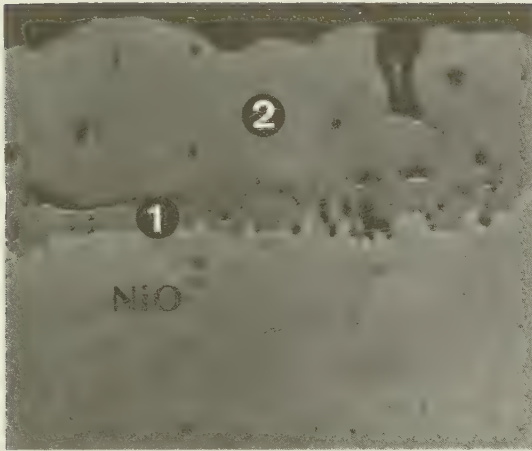
Die Phasengrenze zum NiO ist durch einen zackenförmigen Saum gekennzeichnet. Die Abgrenzung zur WO_3 -seitigen Schicht verläuft jedoch ziemlich geradlinig.

An der Phasengrenze NiWO_4/NiO treten erhebliche mechanische Spannungen auf, wie dies besonders deutlich im polarisierten Licht zu erkennen ist (Abbildung 11). Dass diese Spannungen nicht durch das Schleifen bzw. Polieren erzeugt werden, ergibt sich aus der Tatsache, dass die mit einer Produktschicht versehenen NiO-Kristalle beim Abkühlen entlang der (100)-Ebenen springen, ein Phänomen, das bei reinen NiO-Kristallen nicht beobachtet werden kann.

3.3.3.2. NiWO_4 -Bildung auf (111)NiO

Reaktionen auf der (111)-Fläche des NiO zeigen in O_2 ein völlig anderes Verhalten als in N_2 .

Bei Produktschichten, welche in einer N_2 -Atmosphäre entstanden sind liegen die Verhältnisse ähnlich wie auf (100)-Flächen in N_2 und O_2 . Ein Abblättern der WO_3 -seitigen Produktschicht konnte jedoch in keinem Fall beobachtet werden. Es war daher nicht möglich die NiO-seitige Teilschicht in Aufsicht zu untersuchen.



|—————|
30 μm

Abb. 10: Lichtmikroskopische Aufnahme einer NiWO_4 -Schicht auf $(100)\text{NiO}$, senkrecht zur Reaktionsfläche (96 h/ $1070^\circ\text{C}/\text{O}_2$)

(1) NiO -seitige Produkt-Teilschicht

(2) WO_3 -seitige Produkt-Teilschicht

In der NiO -seitigen Teilschicht treten Poren auf, welche z.T. bis ins Nickeloxid hineinreichen.

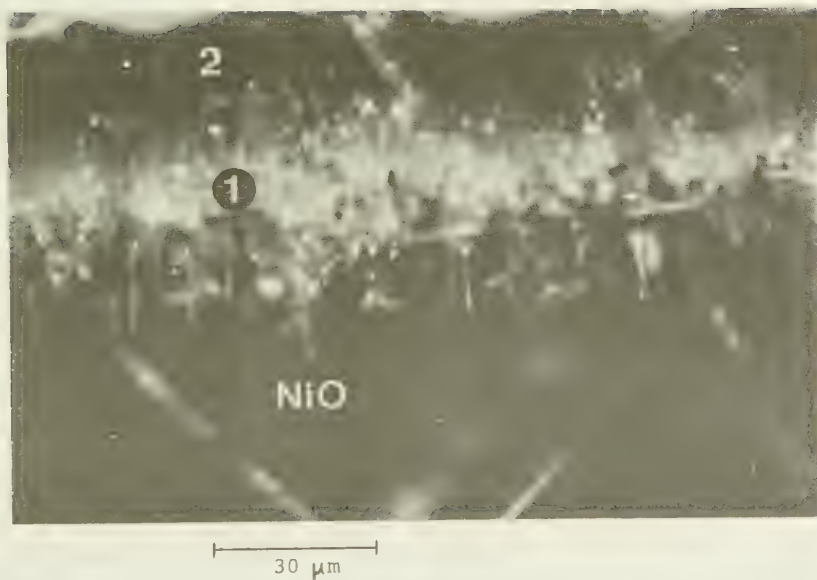


Abb. 11: Lichtmikroskopische Aufnahme (polarisiertes Licht) einer NiWO_4 -Schicht auf $(100)\text{NiO}$, senkrecht zur Reaktionsfläche angeschliffen
(96 h/ $1070^\circ\text{C}/\text{N}_2$)

(1) NiO -seitige Produkt-Teilschicht

(2) WO_3 -seitige Produkt-Teilschicht

Im polarisierten Licht lassen sich die mechanischen Spannungen, welche im Nickeloxid in der Gegend der Phasengrenze auftreten, deutlich erkennen. Auf der Aufnahme sind sie als helle "Stäbe" in Richtung der fortschreitenden Reaktion (d.h. // $[100]\text{NiO}$) zu sehen. Die Streifen in einem Winkel von 45° zu $[100]\text{NiO}$ dürften mit der Domänenstruktur des antiferromagnetischen NiO zusammenhängen.

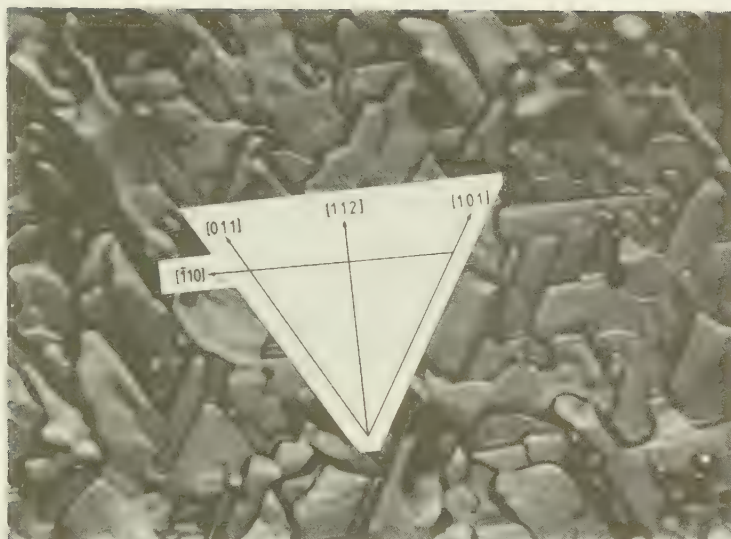
In Sauerstoffatmosphäre zur Reaktion gebrachte Proben zeigen auf der (111)-NiO-Fläche (ursprüngliche Kontaktfläche zum WO_3) eine spiegelndglänzende Produktschicht, Schicht (3) in Abbildung 8c), welche aber von einer Schicht mit der Morphologie wie sie bei in N_2 entstandenen Produktschichten vorliegt, umrandet ist (vergl. dazu Abbildung 8c).

Diese spiegelndglänzende Fläche lässt im Lichtmikroskop eine Mosaikstruktur erkennen, deren "Kristallite" in drei äquivalenten Orientierungen angeordnet sind. Diese drei Richtungen bilden zueinander Winkel von etwa 60° (Abbildung 12) und entsprechen somit den $[\bar{1}10]$ -, $[101]$ - und $[011]$ -Richtungen des kubischen NiO (Würfel-flächendiagonalen).

In senkrecht zur Kontaktfläche angeschliffenen und polierten Proben erkennt man, dass die spiegelndglänzende Schicht nicht aus zwei Teilschichten aufgebaut ist. Sie weist auch eine deutlich geringere Dicke auf als die Randschicht. Ebenso ist sie gegenüber dieser versetzt, d.h. das WO_3 liegt nach einer gewissen Reaktionszeit auf der Randschicht auf, so dass zwischen dem festen WO_3 und der "einkristallinen" Schicht kein mechanischer Kontakt mehr besteht. Hier muss das WO_3 also über die Gasphase zum NiWO_4 gelangen (Abbildung 13).

Im polarisierten Licht erkennt man durch die ganze "einkristalline" Schicht hindurchlaufende helle Streifen (Abbildung 14). Es handelt sich um "Kristallite" mit unterschiedlicher Anordnung entlang einer der drei äquivalenten Würfel-flächendiagonalen des kubischen NiO (Drilling). Die Phasengrenze NiWO_4/NiO verläuft im Gegensatz zu allen übrigen Fällen geradlinig; ebenso die Grenze zur Atmosphäre.

Auch (111)-Flächen des NiO-Kristalls, welche nicht mit festem WO_3 in Berührung standen, weisen diese spiegelnde Produktschicht auf. Lediglich in der Umgebung der Kanten des NiO-Kristalls (vergl. Abbildung 13) entsteht ein aus zwei Teilschichten be-



20 μm

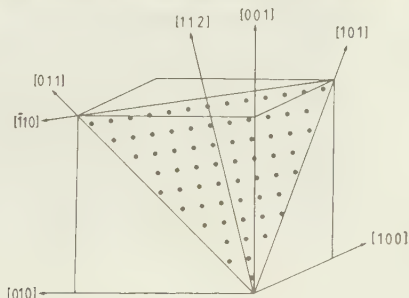


Abb. 12: Lichtmikroskopische Aufnahme einer "einkristallinen" NiWO_4 -Schicht auf $(111)\text{NiO}$, welche in O_2 -Atmosphäre entstanden ist (14 d/915°C/ O_2)

Die kristallographischen Richtungen des Nickeloxids sind in der Aufnahme eingezeichnet.

Geringe Unterschiede im "Höhenprofil" der Produktschicht bewirken aufgrund der gewählten Aufnahmebedingungen eine starke Schattenwirkung.

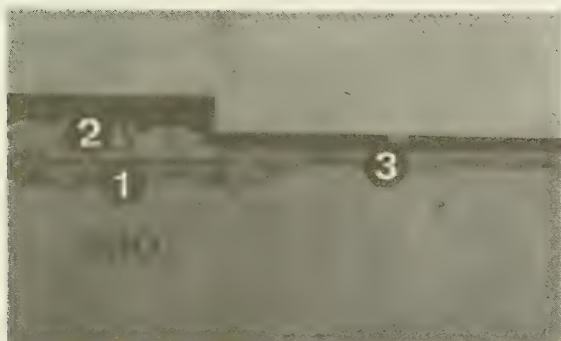


Abb. 13

100 μm



Abb. 14

20 μm

Abb. 13, 14: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer NiWO_4 -Schicht auf (111) NiO , welche in O_2 -Atmosphäre entstanden ist (14 d/1015°C/ O_2 , senkrecht zur Reaktionsfläche angeschliffen)

(1) NiO -seitige Produkt-Teilschicht

(2) WO_3 -seitige Produkt-Teilschicht

(3) spiegelnde ("einkristalline") Produktschicht

Abb. 13 zeigt, dass am NiO -Kristallrand eine zweiteilige Produktschicht entsteht.

Abb. 14 ist im polarisierten Licht aufgenommen.

stehender Produktüberzug. Dies kann vermutlich auf einen erhöhten Fehl Ordnungsgrad an den NiO-Kristallkanten zurückgeführt werden.

3.3.4. Reaktionen bei 1200°C

Die eutektische Temperatur des Teilsystems $\text{NiWO}_4\text{-WO}_3$ ($T_E = 1242^\circ\text{C}$) liegt nahe der Reaktionstemperatur, so dass an der Phasengrenze $\text{NiWO}_4/\text{WO}_3$ mit starkem plastischem Fließen oder gar mit dem Auftreten einer Teilschmelze zu rechnen ist.

In allen untersuchten Fällen (O_2 - und N_2 -Atmosphäre) haftet auch das WO_3 fest am NiWO_4 .

Senkrecht zur Kontaktfläche angeschliffene und polierte Proben zeigen wieder eine zweiteilige Produktschicht.

In der Kontaktzone zum NiWO_4 ist im WO_3 eine im Lichtmikroskop sichtbare Schicht entstanden. Es handelt sich dabei um eine feste Lösung von NiWO_4 in WO_3 (vergl. dazu Abschnitt 3.6.1.).

Die WO_3 -seitige Teilschicht besteht aus einzelnen NiWO_4 -Kristallen, welche keine kompakte Schicht mehr bilden, sondern Zwischenräume frei lassen, die bis zum NiO-seitigen Teil des Produktes reichen können. Diese Zwischenräume sind mit einer festen Lösung von NiWO_4 in WO_3 gefüllt. Dies erklärt auch den starken Zusammenhalt der Produktphase mit dem WO_3 .

An Stellen, welche mit der Atmosphäre in Berührung standen, bildet sich jedoch eine kompakte Produktschicht aus.

3.4. Orientierungsbeziehungen des Produktes zu polykristallinem sowie einkristallinem Nickeloxid (100) und (111)

Bei der Untersuchung der NiWO_4 -Schicht auf der Kontaktfläche des Nickeloxids mittels Röntgenbeugung in Reflexion fällt auf, dass jeweils nur ganz bestimmte Reflexe beobachtet werden, die auf ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes orientiertes Wachstum des Produktes schliessen lassen.

3.4.1. NiWO_4 auf polykristallinem NiO

Bei Beugungsexperimenten in Reflexion erhält man nur Information über die oberste, wenige Mikrometer dicke Schicht, da sowohl der primäre als auch die gebeugten Röntgenstrahlen stark der Absorption unterliegen. So findet man auf der WO_3 -seitigen Produktschicht schon nach relativ kurzer Reaktionszeit keine messbaren Anteile der NiO-seitigen Teilschicht oder gar von NiO. Parallel zur Kontaktfläche liefern die (h0l)-, (0kl)- und solche (hkl)-Netzebenen, welche gegen die c-Achse des monoklinen NiWO_4 geneigt sind, hohe Intensitäten. Reflexe von (hk0)-Netzebenen, sofern sie überhaupt auftreten, zeigen nur geringe Intensität. Die (0k0)- und (h00)-Reflexe fehlen völlig.

Senkrecht zur Kontaktfläche zeigen die (hk0)-Reflexe die höchste Intensität. Auch hier liefert die WO_3 -seitige Teilschicht den Hauptanteil an gebeugter Strahlung, da die NiO-seitige Teilschicht etwa drei mal geringere Stärke aufweist.

Dieser Sachverhalt deckt sich mit der morphologischen Beobachtung, dass in der WO_3 -seitigen Teilschicht des Produktes die c-Achse von NiWO_4 - d.h. die Nadelachse - mehr oder weniger genau senkrecht zur Kontaktfläche mit dem Nickeloxid steht, d.h. in Reaktionsrichtung liegt. Sie fällt mit dem Konzentrations-

gradienten von Ni und W zusammen. Da die bevorzugte Wachstumsrichtung von NiWO_4 parallel zur Nadelachse verläuft, orientiert sich diese parallel zum Konzentrationsgradienten.

3.4.2. NiWO_4 auf einkristallinem NiO

Die WO_3 -seitige Produktschicht zeigt sowohl auf (100)- als auch auf (111)-NiO-Flächen genau das gleiche Verhalten wie auf polykristallinem NiO. Dies deutet darauf hin, dass die Wachstumsrichtung des Produktes in dieser Teilschicht allein durch den Konzentrationsgradienten der beiden Eduktoxide bestimmt wird. Die bevorzugte Wachstumsrichtung ist auch für aus Schmelzen entstandene nadelförmige NiWO_4 -Kristalle die c-Achse.

Die NiO-seitige Produktschicht verhält sich aber auf kristallographisch verschiedenen NiO-Flächen unterschiedlich.

3.4.2.1. NiO-seitige Produktschicht auf (100)NiO

Nach genügend langen Reaktionszeiten blättert die WO_3 -seitige Produktschicht ab und die NiO-seitige Schicht lässt sich röntgenographisch untersuchen. Es ist aber auch möglich, die WO_3 -seitige Teilschicht abzuschleifen.

In Röntgendiffraktogrammen treten fast alle Reflexe des monoklinen NiWO_4 auf. Ausnahmen sind solche, die eine durch die Kristallstruktur bedingte, sehr geringe Intensität aufweisen. Dies lässt auf das Vorhandensein eines unorientierten polykristallinen Gefüges schliessen, was sich mit dem morphologischen Befund deckt. Die Ursache dafür liegt an der relativ schlechten Uebereinstimmung der Anionenteilgitter von NiO und NiWO_4 .

3.4.2.2. NiO-seitige Produktschicht auf $(111)\text{NiO}$

Da auch nach langen Reaktionszeiten in Stickstoff die WO_3 -seitige Produktschicht sich nicht ablöst, muss sie immer abgeschliffen werden.

Im Röntgendiffraktogramm treten ausschliesslich die $(h00)$ -Reflexe auf. Dies deutet auf eine einkristalline Schicht hin.

In Sauerstoffatmosphäre entstandene Produktschichten sind mit Ausnahme einer schmalen Randschicht einkristallin, wie aus der morphologischen Untersuchung bekannt ist. Diese einkristalline Schicht zeigt in Röntgenbeugungsexperimenten ebenfalls nur die $(h00)$ -Reflexe.

Senkrecht zur einkristallinen Schicht, entlang der $[\bar{1}10]$ -Kante des NiO-Kristalls, zeigt das Diffraktogramm den (020) -Reflex von NiWO_4 . Da im NiO die drei Richtungen $[\bar{1}10]$, $[101]$ und $[011]$ äquivalent sind, entstehen die Produktkristalle zu gleichen Anteilen entlang diesen Richtungen orientiert (Drilling), wie dies bereits aus der Schichtmorphologie ersichtlich ist (vergl. dazu Abschnitt 3.3.3.2.).

Zwischen der einkristallinen Produktschicht und der (111) -Fläche des Nickeloxids gelten somit folgende Epitaxie-Beziehungen:

$$\begin{array}{l} (111)_{\text{NiO}} \quad // \quad (100)_{\text{NiWO}_4} \\ [011], [101], [\bar{1}10]_{\text{NiO}} \quad // \quad [0\bar{1}0]_{\text{NiWO}_4} \end{array}$$

Abbildung 15 zeigt die metrische Uebereinstimmung der Anionenteilgitter des NiO in der (111) -Projektion und des NiWO_4 in der (100) -Projektion.



Abb. 15: Sauerstofflagen von $(111)\text{NiO}$ und $(100)\text{NiWO}_4$

- NiO
- NiWO_4

In einer charakteristischen Koinzidenzrichtung in der Kontaktebene wird für die Gitterparameter der beiden Substanzen die Fehlpassung x (misfit) nach folgender Formel berechnet:

$$x = \frac{a - b}{a} \cdot 100 \%$$

a = Netzebenenabstand im "Substrat" (hier NiO)

b = Netzebenenabstand im "Deposit" (hier NiWO_4)

Die Sauerstoffabstände in den verschiedenen Richtungen betragen:

$$[\bar{1}10]_{\text{NiO}} : (a_{\text{O}}/2) \cdot \sqrt{2} = 2,9535 \text{ \AA}$$

$$\begin{aligned} [0\bar{1}0]_{\text{NiWO}_4} : 0,5123 b_{\text{O}} &= 2,8999 \text{ \AA} && \text{die Summe beider Abstände} \\ &0,4877 b_{\text{O}} &= 2,7607 \text{ \AA} && \text{ergibt die b-Achse} \end{aligned}$$

$$[112]_{\text{NiO}} : 2 \cdot (a_{\text{O}}/2) \cdot \sqrt{2} \cdot (1/2) \cdot \sqrt{3} = 5,1156 \text{ \AA}$$

$$[001]_{\text{NiWO}_4} : c_{\text{O}} = 4,9068 \text{ \AA}$$

Bezogen auf das NiO sind die Sauerstoffabstände im NiWO_4 somit in $[\bar{1}10]$ -Richtung (NiO) um 1,81% bzw. um 6,53% verkürzt, in $[112]$ -Richtung (NiO) dagegen um 4,08% verkürzt.

Im NiO bilden die Anionen eine kubisch dichte Kugelpackung mit der Schichtenfolge ABCA... entlang $[111]$. Der Schichtabstand beträgt: $(a_{\text{O}}/3) \cdot \sqrt{3} = 2,4115 \text{ \AA}$. Im NiWO_4 dagegen liegt eine verzerrt hexagonal dichte Kugelpackung der O^{2-} -Ionen vor mit der Schichtenfolge ABA... entlang $[100]$. Der Abstand A-B beträgt $0,4885 \cdot a_{\text{O}} = 2,2467 \text{ \AA}$, B-A jedoch $0,5115 \cdot a_{\text{O}} = 2,3525 \text{ \AA}$. In den Schichten A und B ist das Anionenteilgitter so verzerrt, dass entlang der a-Achse (NiWO_4) die O^{2-} -Ionen alternierend um $0,0201 \cdot a_{\text{O}}$ unter bzw. über der Schichtebene liegen.

Im NiWO_4 beträgt die Fehlpassung (siehe die oben angeführte Definition) für den Abstand A-B 6,83% und für B-A nur 2,45%.

Die Anionenteilgitter der beiden Verbindungen stimmen also für die Schichten A und B ziemlich gut überein. Bei der dritten Schicht (C) muss aber beim Uebergang von der kubischen (NiO) zur hexagonalen (NiWO_4) Packung eine Umstapelung erfolgen. Eine solche Umwandlung ist möglich, entweder durch unkorrelierte Einzelschritte aller Ionen, die jedoch infolge der dichten Packung der Sauerstoffionen stark behindert sein dürfte, oder durch die Wanderung von Teilversetzungen, während gleichzeitig die kleinen und beweglicheren Kationen ihre regulären Plätze einnehmen (synchronized shear). Ein solcher Mechanismus ist auch schon an anderen Systemen beobachtet worden [22].

3.5. Wachstumsgeschwindigkeit der Produktschicht

Zwischen 915 und 1130°C kann in allen Fällen das parabolische Zeitgesetz für das Wachstum der Produktschicht festgestellt werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion muss somit ein Teilchentransport durch die Produktschicht (Diffusion) entlang den Konzentrationsgradienten der Edukte sein.

Das parabolische Zeitgesetz kann folgendermassen formuliert werden:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{v \cdot k'}{\Delta x} \quad (1)$$

Wird nach der Zeit integriert und die Randbedingung eingesetzt, dass für $t = 0$ $x = 0$ ist, so erhält man:

$$(\Delta x)^2 = 2vk't \quad (2)$$

In (1) und (2) bedeuten:

Δx = Produktschichtdicke zur Zeit t

k' = rationelle Geschwindigkeitskonstante

v = Volumenzunahme der Reaktionsschicht beim Durchgang von einem Ionenäquivalent. Die Grösse ist nur bekannt, wenn man den Reaktionsmechanismus und das Molvolumen des Reaktionsproduktes kennt.

Als Geschwindigkeitskonstante soll im Folgenden das Produkt der Volumenzunahme und der rationellen Geschwindigkeitskonstante eingesetzt werden:

$$k = v \cdot k' \quad (3)$$

3.5.1. NiWO_4 -Bildung auf polykristallinem NiO

In Abbildung 16 ist die quadrierte Produktschichtdicke ($T = 1005^\circ\text{C}$) als Funktion der Reaktionszeit dargestellt. Eingezeichnet sind die Regressionsgeraden für Werte aus Messungen in Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre.

Aus der Steigung der Geraden lassen sich nach den Gleichungen (2) und (3) die Werte für k berechnen:

$$k_{\text{O}_2}(1005^\circ\text{C}) = (9,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{\text{N}_2}(1005^\circ\text{C}) = (3,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{\text{O}_2}/k_{\text{N}_2}(1005^\circ\text{C}) = 3,2$$

Wie in Gleichung (2) gefordert, gehen die Geraden innerhalb der Fehlergrenzen durch den Nullpunkt.

In Luft reagiert das System gleich schnell wie in reiner Sauerstoffatmosphäre.

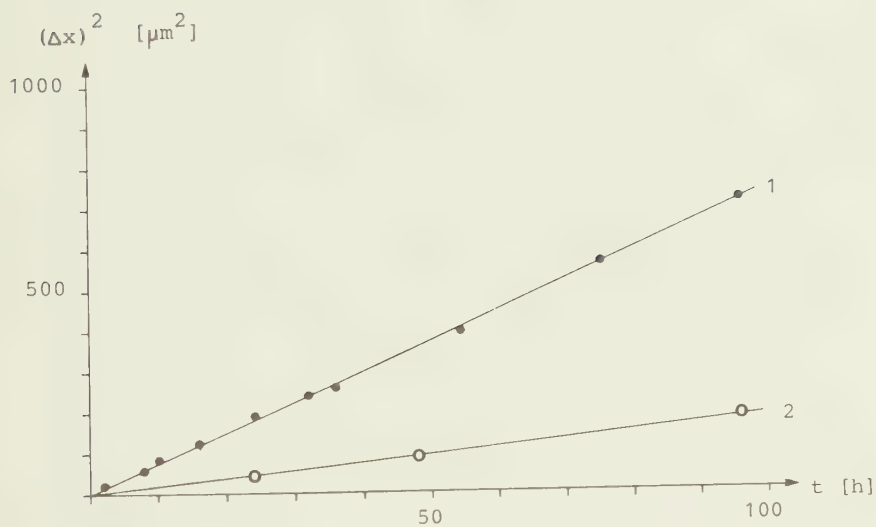


Abb. 16: Abhängigkeit der Produktschichtdicke von der Zeit
($T = 1005^\circ\text{C}$, auf polykristallinem NiO)
(1) in Sauerstoff
(2) in Stickstoff

3.5.2. NiWO_4 -Bildung auf einkristallinem NiO

Bei Reaktionen auf einkristallinem NiO sind folgende Fälle zu unterscheiden ($T = \text{konst.}$, $t = \text{konst.}$):

- 1) NiWO_4 -Bildung auf (100)NiO in N_2
- 2) NiWO_4 -Bildung auf (100)NiO in O_2
- 3) NiWO_4 -Bildung auf (111)NiO in N_2
- 4) NiWO_4 -Bildung auf (111)NiO in O_2

Weiterhin sind die Fälle 1) bis 4) noch zu unterteilen nach:

- a) Produktbildung auf dem Haupt-Flächenanteil
- b) Produktbildung in der Randzone des NiO-Kristalls

In diesem Zusammenhang sei auch auf das Kapitel über Morphologie (Abschnitt 3.3.3.) und Abbildung 8 verwiesen.

Die Fälle 1a), 2a), 2b), 3a) und 4b) zeigen bei gleicher Temperatur und Reaktionszeit gleich dicke Produktschichten. Fall 4a) weist eine geringere Stärke der Nickelwolframatschicht auf. In Abbildung 8c) und 13 ist zudem auffällig, dass die Grenze zwischen (1) und (2) gerade der Phasengrenze NiWO_4/NiO der Schicht (3) entspricht. Dies ist aber die ursprüngliche Phasengrenze NiO/WO_3 . Dieser Sachverhalt soll in Abschnitt 4.1.2. eingehend besprochen werden.

Die Produktschichtdicke bei 1b) und 3b) ist deutlich geringer als bei 2b) und 4b). Die Erklärung dafür liefert die in O_2 gegenüber N_2 erhöhte Verdampfungsrate von WO_3 (vergl. dazu Abschnitt 2.4.2.).

In Abbildung 17 sind die Regressionsgeraden der Funktion $(\Delta x)^2 = f(t)$ dargestellt, welche auf (100)NiO in N_2 und O_2 sowie auf (111)NiO in N_2 für die Temperaturen 915, 1015 und 1130°C ermittelt wurden. Wiederum gehen sie innerhalb der Fehlergrenzen durch den Koordinatenursprung.

Im Temperaturintervall zwischen 915 und 1130°C gelten nach Bestimmungen des Reaktionsumsatzes auf (100)- und (111)-NiO-Flächen in O₂- und N₂-Atmosphäre folgende Beziehungen:

$$k_{N_2(100)} = k_{N_2(111)} = k_{O_2(100)} > k_{O_2(111)}$$

$k_{X_2(hkl)}$ bedeutet die Geschwindigkeitskonstante für die Produktbildung in X₂-Atmosphäre auf einer (hkl)-NiO-Fläche.

Trägt man den natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der reziproken absoluten Temperatur auf, so erhält man die in Abbildung 18 dargestellten Geraden. Die Arrheniusbeziehung ($\ln k = \ln A - E_a/RT$) ist für das untersuchte Temperaturintervall erfüllt.

Aus der Graphik ist deutlich zu erkennen, dass auf der (111)-NiO-Fläche in O₂-Atmosphäre ein anderer Reaktionsmechanismus vorliegt als in den übrigen Fällen. Im Folgenden soll der Mechanismus der NiWO₄-Bildung auf (100)NiO in N₂ und O₂ sowie auf (111)NiO in N₂ als Mechanismus I, auf (111)NiO in O₂ aber als Mechanismus II bezeichnet werden.

Die Aktivierungsparameter A (Frequenzfaktor) und E_a (Aktivierungsenergie) der beiden Reaktionstypen (Mechanismus I bzw. II) sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Mechanismus	Atmosphäre	NiO-Fläche	A [cm ² sec ⁻¹]	E _a [kJ Mol ⁻¹]
I	N ₂	(100)	$(4,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-2}$	239 ± 25
	N ₂	(111)		
	O ₂	(100)		
II	O ₂	(111)	$(4,8 \pm 1,4) \cdot 10^{-10}$	75 ± 25

Tab. 7: Aktivierungsparameter der beiden Reaktionsmechanismen I und II

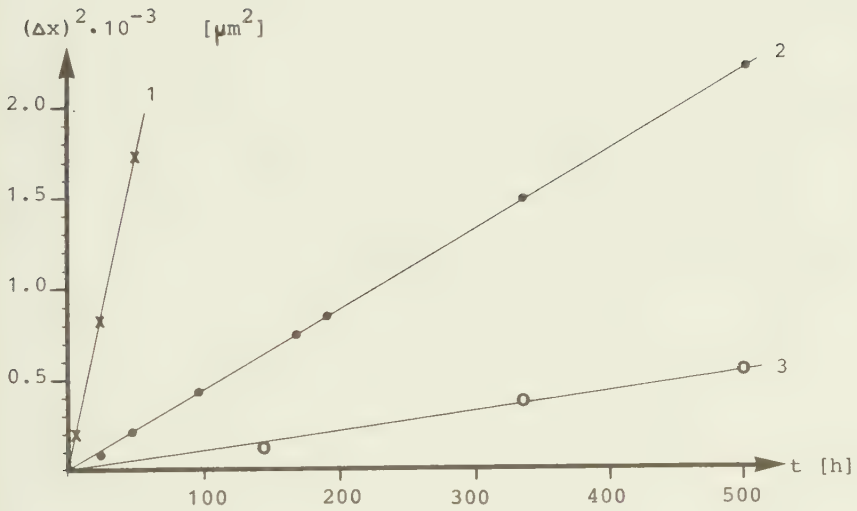


Abb. 17: Abhängigkeit der Produktschichtdicke von der Zeit
auf (100)NiO in N_2 und O_2 sowie auf (111)NiO in N_2
(1) 1130°C
(2) 1015°C
(3) 915°C

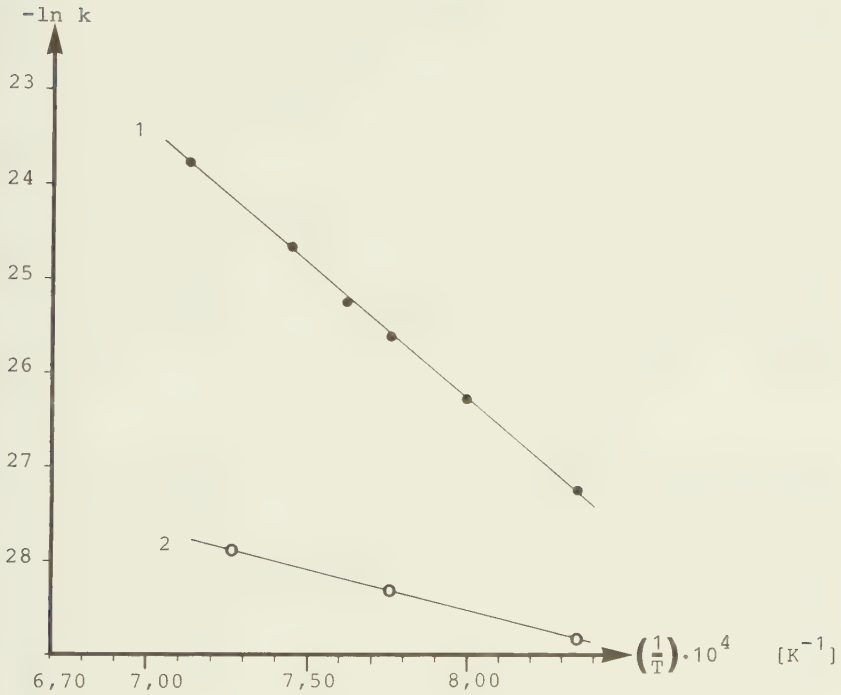


Abb. 18: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der $NiWO_4$ -Bildung auf einkristallinem NiO
 (1) Mechanismus I: auf (100)NiO in N_2 und O_2 sowie auf (111)NiO in N_2
 (2) Mechanismus II: auf (111)NiO in O_2

Gemäss Mechanismus I auf einkristallinem NiO beträgt die Geschwindigkeitskonstante bei 1005°C: $6,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, dagegen auf polykristallinem NiO in N_2 : $3,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ und in O_2 : $9,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Auf einkristallinem Nickeloxid reagiert das System bei Vorliegen von Mechanismus I doppelt so schnell wie auf polykristallinem Nickeloxid in Stickstoffatmosphäre. Dagegen ist die Produktwachstumsrate auf polykristallinem NiO in O_2 -Atmosphäre deutlich grösser als jene gemäss Mechanismus I auf einkristallinem NiO. Auf diesen Sachverhalt soll in der Diskussion in Abschnitt 4.2. eingegangen werden.

3.5.2.1. NiWO_4 -Bildung auf einkristallinem NiO oberhalb 1130°C

Oberhalb 1130°C ist sowohl in O_2 - als auch in N_2 -Atmosphäre die WO_3 -seitige Produktschicht nicht mehr kompakt, sondern die einzelnen NiWO_4 -Kristalle bilden ein lockeres Gefüge, dessen Zwischenräume mit Wolframtrioxid gefüllt sind (vergl. dazu Abschnitt 3.3.4.).

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten liegen auch beträchtlich höher, als hypothetische k-Werte, die sich unter Annahme einer fortgesetzten Gültigkeit von Mechanismus I über das Temperaturintervall von 915 - 1130°C hinaus mittels der Arrheniusbeziehung extrapolieren lassen. Dieser Sachverhalt wird in Abschnitt 4.1.3. interpretiert.

Die Reaktionsgeschwindigkeit auf einer (100)-NiO-Fläche ist bei 1200°C in Sauerstoff etwa 1,4 mal höher als in Stickstoff. Die gemessenen k-Werte betragen:

$$\left. \begin{aligned} k_{\text{O}_2}(100) (1200^\circ\text{C}) &= (357 \pm 85) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \\ k_{\text{N}_2}(100) (1200^\circ\text{C}) &= (249 \pm 32) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \end{aligned} \right\} k_{\text{O}_2}/k_{\text{N}_2} = 1,4$$

3.5.2.2. Das Dickenverhältnis der Teilschichten bei der NiWO_4 -

Bildung auf einkristallinem NiO

Wo die Grenze zwischen den Teilschichten deutlich zu erkennen ist, lässt sich ihr Verhältnis gemäss folgender Formel bestimmen:

$$v = \frac{d_1 + d_2}{d_1}$$

d_1 : Dicke der NiO-seitigen Produkt-Teilschicht

d_2 : Dicke der WO_3 -seitigen Produkt-Teilschicht

$$d_1 + d_2 = \Delta x$$

Zwischen 915 und 1130°C beträgt v für alle Fälle, die nach Mechanismus I reagieren 3,0 bis 4,5. Bei 1200°C erreicht das Verhältnis v Werte bis 6,0. Dies bedeutet eine stark bevorzugte NiWO_4 -Bildung auf der WO_3 -Seite.

3.6. Der Verlauf der Konzentrationsgradienten im Reaktionssystem

Da die Reaktion im untersuchten System nach dem parabolischen Zeitgesetz und somit diffusionskontrolliert abläuft, ist die Bestimmung der Konzentrationsverteilung der an der Reaktion beteiligten Komponenten von grundlegender Bedeutung. In dieser Arbeit erfolgt sie in erster Linie mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse.

Die Genauigkeit der Mikrosondenanalyse hängt in hohem Mass von der Eichung ab. Hier liegt ein besonders günstiger Fall vor, da die an der Reaktion beteiligten Stoffe NiO und WO_3 als Eichsubstanzen verwendet werden können. Die Konzentration von Ni und W lässt sich so als Funktion des Ortes im Reaktionssystem recht genau bestimmen.

Als zweite Methode kommt die Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PhEEM) zur Anwendung. Liegt weder Relief- noch Orientierungskontrast vor, so lässt sich die Intensität des Emissionsstromes mit Unterschieden in der Materialzusammensetzung korrelieren, da diese die elektronische Austrittsarbeit stark beeinflussen können. Insbesondere bei Fehlstellen, wie sie bei Mischphasenbildung und in Diffusionszonen vorliegen, wo das kristalline Gitter stark gestört sein kann, sind auch bei kleinen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung sichtbare Effekte zu erwarten [36,49,50,69]. Zudem besitzt das PhEEM eine höhere Auflösung als die Mikrosonde (vergl. dazu Abschnitt 1.3.). Daneben können dünne Kontaminationsschichten auf der Probenoberfläche die Bildkontraste stark beeinflussen [69,70]. Die Grösse des Emissionsstromes kann über die mit Hilfe eines Mikrodensitometers bestimmte Schwärzungskurve von PhEEM-Aufnahmen ermittelt werden. Die Intensität dieses Stromes ist eine Funktion der chemischen Zusammensetzung der Probe. Der Zusammenhang dieser beiden Grössen ist jedoch komplex und in der Literatur bestehen bisher keine theoretischen Ansätze, diese Funktion im mathematischen Sinne herzuleiten, wie es zur Anwendung der PhEEM als quantitative Analysenmethode nötig wäre. Man ist daher zur Interpretation der Aufnahmen auf die Ergebnisse der Mikrosonde angewiesen.

3.6.1. Analyse mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde

Die Mikrosondenanalyse liefert nach Anwendung von Rechenprogrammen (EMX und EMMA, nach der ZAF-Methode am Institut für Kristallographie der ETHZ entwickelt) direkt die Konzentrationen der Elemente Ni und W in Gewichts- und Atomprozenten. Die Sauerstoffkonzentration wurde so bestimmt, dass zu einem Gramm-

atom Ni bzw. W ein Grammatom O bzw. drei Grammatome O entsprechend den Verbindungen NiO und WO_3 (Ausgangsoxide) gerechnet wurden. Die Summe der Atomprocente (oder Gewichtsprocente) aller Elemente ergibt immer 100, sofern Ni im Oxidationszustand +II, W: +VI und O: -II vorkommen. Eine Abweichung der Summe von 100% kann folgende Ursachen haben:

- 1) Auftreten von Poren (Größenordnung: einige Mikrometer):

Die Abweichung kann gross sein, betrifft aber nur einzelne Punkte ("Ausreisser"). Das Gewichtsprozent-Total liegt unter 100%.

- 2) Abweichung der Dichte der Probe von derjenigen des Standards:

- a) Als Folge einer partiellen Reduktion der Metallatome.

Das gefundene Gewichtsprozent-Total liegt über 100%.

- b) Als Folge eines "lockeren" Gefüges, verursacht durch Leerstellen im Kristallgitter und/oder Mikroporen.

Das gefundene Gewichtsprozent-Total liegt unter 100%.

Die Abweichungen sind im allgemeinen klein (höchstens 2-3 Gew.%) und betreffen eine Vilezahl von Messpunkten.

Abbildung 19 zeigt die Darstellung der Gewichtsprozent-Totale zweier Proben (24 h/1200°C/ N_2 bzw. O_2) als Funktion des Ortes. Auffallend sind die in der WO_3 -Phase erhöhten Werte. Sie sind Fall 2a) zuzuschreiben. Wie in Abschnitt 2.4.2. erwähnt, setzt die Verdampfung von WO_3 mit einem bevorzugten Verlust an Sauerstoff ein. Da die in der Dampfphase vorliegenden Moleküle sowohl in O_2 als auch in N_2 zur Hauptsache Wolfram im Oxidationszustand +VI enthalten, muss sich der Wolframgehalt in der festen Phase ständig erhöhen, bis die kongruent verdampfende Verbindung $\text{WO}_{2,96}$ entsteht, was allerdings in der vorliegenden Arbeit nie erreicht wurde.

Wie der Graphik zu entnehmen ist, enthält die WO_3 -Phase in O_2 und N_2 innerhalb der Messgenauigkeit etwa gleich viel an-reduziertes Wolframoxid.

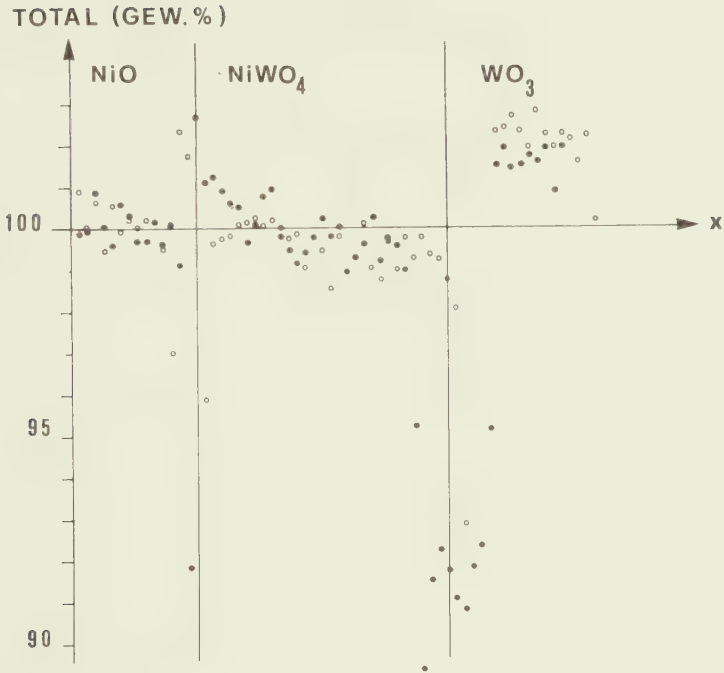


Abb. 19: Total der Gewichtsprozente der Elemente im Reaktionssystem als Funktion des Ortes für folgende Reaktionsbedingungen:

○ 24 h/1200°C/O₂
 ● 24 h/1200°C/N₂

} auf (100)NiO

An beiden Phasengrenzen treten Poren auf, welche die punktweise drastische Senkung des Gewichtsprozent-Totals bewirken. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten an der Grenze $\text{NiWO}_4/\text{WO}_3$ (hier ist der Kontakt deutlich schlechter als an der Grenze NiWO_4/NiO). Wie lichtmikroskopische Aufnahmen zeigen, ist der Kontakt stellenweise abgebrochen (Spalt, welcher z.T. mit fester Lösung von NiWO_4 in WO_3 gefüllt ist).

Im NiWO_4 findet man an der Phasengrenze NiO/NiWO_4 zuerst eine Erhöhung, dann in Richtung zum WO_3 hin eine sukzessive Erniedrigung des Gewichtsprozent-Totals. Im NiWO_4 in der Nähe der Grenze NiO/NiWO_4 liegt somit (gemäss Fall 2b) ein Sauerstoffdefizit vor, welches in N_2 ausgeprägter ist als in O_2 (in O_2 fallen die Werte für das Gewichtsprozent-Total schon nach wenigen Mikrometern auf 100% ab, in N_2 dagegen erst viel später).

Verbindungen mit Metallen in hohen Oxidationsstufen zeigen hohe kovalente Bindungsanteile. Dies gilt auch für WO_3 und NiWO_4 . Der Einfachheit halber soll hier zur Interpretation der Resultate ein ionisches Modell verwendet werden.

Der Befund des Sauerstoffdefizits in der Nickelwolframatphase an der Phasengrenze NiO/NiWO_4 kann auf eine Anreicherung von Wolfram in erniedrigten Oxidationsstufen (W^{5+} , W^{4+}) zurückgeführt werden. Die betreffenden Ionen müssen infolge ihrer kleineren Ladung bei grösseren Radien eine geringere polarisierende Wirkung ausüben und daher im NiWO_4 -Gitter beweglicher sein als W^{6+} -Ionen. Wie in Abschnitt 3.7.2. gezeigt wird, befindet sich zwischen dem Produkt und WO_3 eine dünne Gasschicht, durch welche das Wolframoxid als molekulare Species transportiert wird. Nun ist aber aus Abschnitt 2.4.2. bekannt, dass der Gehalt an W_3O_8 gegenüber $(\text{WO}_3)_n$ in N_2 grösser ist als in O_2 . In der Sauerstoffatmosphäre steht ein geringerer Anteil an Wolfram in erniedrigter Oxidationsstufe der Reaktion zur Verfügung.

Damit erklärt sich das geringere Sauerstoffdefizit (d.h. geringerer Anteil an W in erniedrigter Oxidationsstufe) im NiO-reichen Teil der Produktschicht bei Umsetzungen in der O_2 -Atmosphäre gegenüber jenen in N_2 . Der Gehalt an W in erniedrigter Oxidationsstufe in der WO_3 -reichen Produktphase ist sowohl in O_2 als auch in N_2 sehr gering, weil W^{4+} bzw. W^{5+} bedeutend rascher als W^{6+} diffundieren.

Mit Hilfe der Mikrosonde konnte in allen Fällen Nickelwolframat als Reaktionsprodukt identifiziert werden. Dabei war eine Abweichung von der Zusammensetzung $NiWO_4$ festzustellen. In der Produktschicht ist sie über den gesamten Bereich streng korreliert. Es gilt folgende Beziehung:

$$c_W^o - c_W = 1/2 (c_{Ni} - c_{Ni}^o)$$

$c_W^o = c_{Ni}^o$: Konzentration der entsprechenden Kationen bei idealer stöchiometrischer Zusammensetzung $NiWO_4$ in Atomprozenten.

c_i : Konzentration des Ions i am Ort x in Atomprozenten.

Da im thermodynamischen Gleichgewicht die Löslichkeit von NiO in $NiWO_4$ nur etwa 1 Mol% beträgt und WO_3 in $NiWO_4$ praktisch unlöslich ist (vergl. dazu Tabelle 2 in Abschnitt 2.3.), kann es sich bei der entstandenen Produktschicht nur innerhalb der Löslichkeitsgrenzen um eine stabile Verbindung handeln. Eine solche lässt sich mit folgender Formel schreiben:

$$Ni_{1+2x}W_{1-x}O_{4-x}, \text{ wobei } 0 \leq x \leq 0,007 \text{ gilt.}$$

Für die vorkommenden Elemente gelten die folgenden Oxidationszahlen: Ni: +II, W: +VI, O: -II.

Liegt x jedoch ausserhalb des Intervalls $0 \leq x \leq 0,007$, so handelt es sich um metastabile feste Lösungen des entsprechenden Edukts in $NiWO_4$.

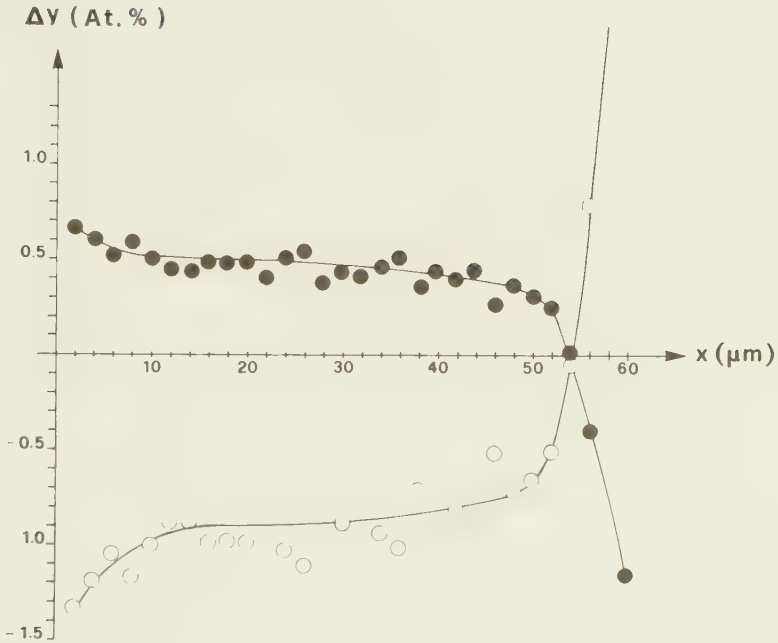


Abb. 20: Abweichung von der exakten stöchiometrischen Zusammensetzung des Nickelwolframates (Δy) in der Produktphase für Wolfram (●) und Nickel (○) bei Reaktionen, welche gemäss Mechanismus I ablaufen
(96 h/1130°C/N₂)

$x = 60 \mu\text{m}$: Phasengrenze NiWO_4/NiO

$x = 0 \mu\text{m}$: Phasengrenze $\text{NiWO}_4/\text{WO}_3$

Abbildung 20 zeigt den typischen Verlauf der Kationenkonzentrationen in den Produktschichten, welche nach Mechanismus I auf einkristallinem NiO entstanden sind. An der Phasengrenze $\text{WO}_3/\text{NiWO}_4$ findet man eine Wolframkonzentration (c_W), die ca. 0,7 At% höher als c_W° liegt. Sie sinkt dann innerhalb weniger Mikrometer auf einen Wert um 0,5 At% oberhalb der stöchiometrischen Konzentration. Ueber den grössten Teil der Produktschicht folgt nun eine Zone, in welcher c_W mehr oder weniger linear von $(c_W^\circ + 0,5)$ At% auf $(c_W^\circ + 0,3)$ At% absinkt. Da in abgeschreckten Schmelzen keine Löslichkeit von WO_3 in NiWO_4 feststellbar ist, liegt hier ein Zustand vor, der vom thermodynamischen Gleichgewicht mehr oder weniger weit entfernt liegt (übersättigte Lösung). Die WO_3 -Uebersättigung zeigt in dieser Phase keine messbare Temperaturabhängigkeit.

Wenige Mikrometer vor der Phasengrenze NiWO_4/NiO sinkt c_W stark ab und c_{Ni} steigt entsprechend an. So wird die Produktschicht in eine NiO- ($c_{\text{Ni}} > c_{\text{Ni}}^\circ$) und eine WO_3 -reiche ($c_W > c_W^\circ$) Phase geteilt, wobei der Anteil der NiO-reichen Phase mit zunehmender Temperatur abnimmt. Bei 1020°C beträgt das Schichtdickenverhältnis NiO-reiche Phase/ WO_3 -reiche Phase 1/4 bis 1/6 und erreicht bei 1200°C ca. 1/20.

NiWO_4 -Schichten, welche nach Mechanismus II auf einkristallinem NiO entstanden sind (auf (111)NiO in O_2), zeigen praktisch keine Ausbildung der WO_3 -reichen Phase mehr. Ein Wolframüberschuss liegt nur noch an der Phasengrenze $\text{NiWO}_4/\text{WO}_3$ vor. Abbildung 21 zeigt den Konzentrationsverlauf einer solchen Probe. Auffällig ist die extreme Ni-Konzentration in der Mitte der Produktschicht. Sie rührt von ausgeschiedenen NiO-Körnern her (vergl. dazu die PhEEM-Aufnahme Abbildung 35).

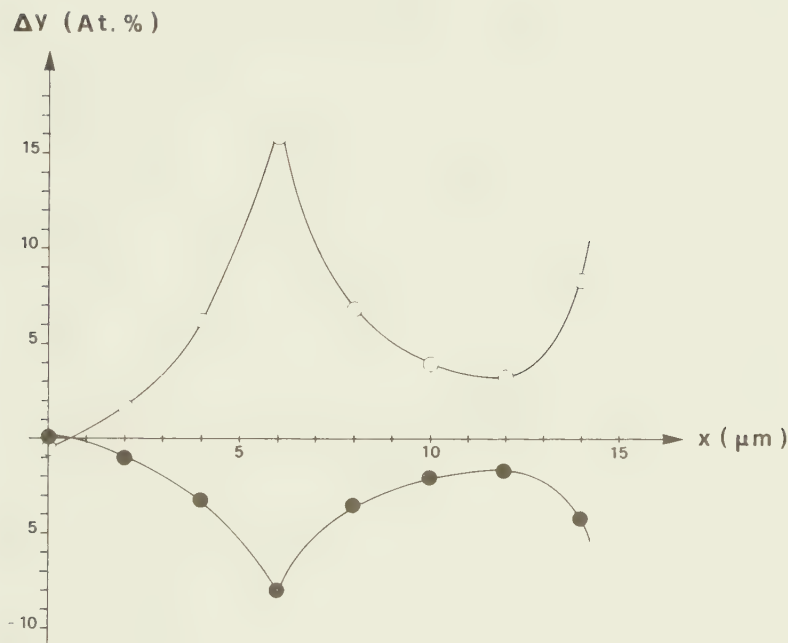


Abb. 21: Abweichung von der exakten stöchiometrischen Zusammensetzung des Nickelwolframates (Δy) in der Produktphase für Wolfram (●) und Nickel (○) bei Reaktionen, welche gemäss Mechanismus II ablaufen
(14 d/1015°C/O₂)

$x = 15 \mu\text{m}$: Phasengrenze NiWO_4/NiO

$x = 0 \mu\text{m}$: Phasengrenze $\text{NiWO}_4/\text{WO}_3$

Produktschichten, welche auf polykristallinem Nickeloxid entstanden sind, weisen ein deutlich poröseres Gefüge auf, als solche, die auf einkristallinem NiO gewachsen sind. Dies zeigen sowohl lichtmikroskopische Aufnahmen als auch Mikrosondenanalysen.

Die Abbildungen 22 und 23 zeigen die Konzentrationsprofile von NiWO_4 -Schichten, welche auf gesinterten NiO-Presslingen entstanden sind. In O_2 -Atmosphäre kann das gleiche Verhalten wie bei Schichten auf einkristallinem NiO beobachtet werden (Abbildung 22).

Da Sinterpillen poröse Körper darstellen (Abschnitt 3.1.1.4.), ist der Kontakt zur festen WO_3 -Phase schlechter als bei Verwendung einkristalliner NiO-Komponenten. In Sauerstoff kann dies über die Gasphase ausgeglichen werden, nicht aber in Stickstoff (vergl. dazu Abschnitt 2.4.2. und Abbildung 8). Dies widerspiegelt sich auch im Konzentrationsverlauf der Kationen. Aus Abbildung 23 (in N_2 entstandene NiWO_4 -Schicht) ist ersichtlich, dass die WO_3 -Übersättigung an der Phasengrenze $\text{NiWO}_4/\text{WO}_3$ bedeutend geringer ist als in Proben, welche in O_2 zur Reaktion gebracht wurden. Ebenso ist der Anteil der WO_3 -reichen Produktphase viel geringer als in Abbildung 22.

Verfolgt man den Verlauf der Nickelkonzentration im Wolframtrioxid, so stellt man fest, dass unterhalb 1200°C c_{Ni} schon wenige Mikrometer nach der Phasengrenze völlig verschwunden ist. Bei 1200°C dagegen - hier ist das WO_3 mit dem NiWO_4 verwachsen; vergl. dazu Abschnitt 3.3.4. - bildet sich eine feste Lösung von NiWO_4 in WO_3 . Die entsprechende Löslichkeit beträgt demnach ca. 0,8 Mol%, was etwa dem aus abgeschreckten Schmelzen bestimmten Wert entspricht (< 1 Mol%).

Wie Abbildung 24 zu entnehmen ist, nimmt die Ni-Konzentration an der Phasengrenze rasch ab und sinkt dann allmählich auf einer Strecke von ca. $30\ \mu\text{m}$ auf einen Wert nahe 0.



Abb. 22: Abweichung von der exakten stöchiometrischen Zusammensetzung des Nickelwolframates (Δy) in der Produktphase für Wolfram (●) und Nickel (○) bei Reaktionen auf polykristallinem NiO in Sauerstoff

(408 h/1015°C/O₂)

Phasengrenze NiWO₄/NiO bei $x = 68 \mu\text{m}$

Phasengrenze NiWO₄/WO₃ bei $x = 0 \mu\text{m}$

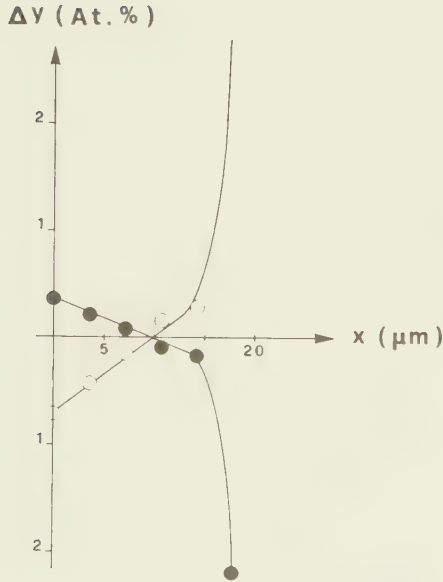


Abb. 23: Abweichung von der exakten stöchiometrischen Zusammensetzung des Nickelwolframates (Δy) in der Produktphase für Wolfram (●) und Nickel (○) bei Reaktionen auf polykristallinem NiO in Stickstoff
(96 h/1015°C/N₂)

Phasengrenze NiWO₄/NiO bei $x = 16 \mu\text{m}$

Phasengrenze NiWO₄/WO₃ bei $x = 0 \mu\text{m}$



Abb. 24: Konzentrationsverlauf von Nickel (y) in der WO_3 -Phase nach Reaktion bei 1200°C für folgende Reaktionsbedingungen:

(●) 24 h/ O_2 ; (○) 24 h/ N_2 ; beide auf (100)NiO
 Phasengrenze $\text{NiWO}_4/\text{WO}_3$ bei $x = 0 \mu\text{m}$

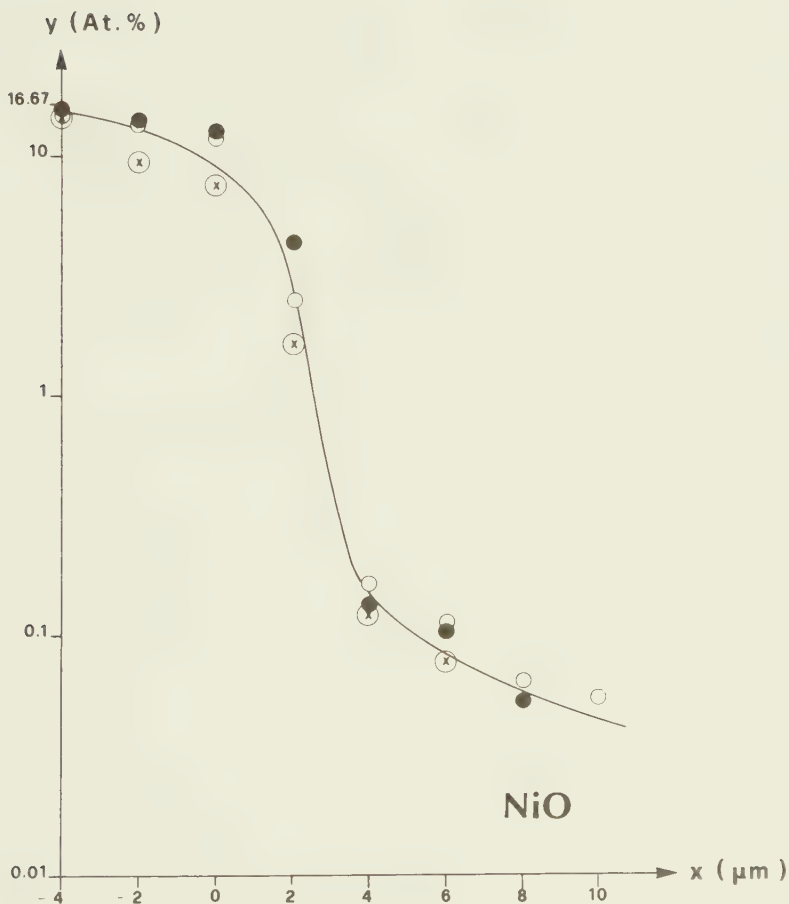


Abb. 25: Konzentrationsverlauf von Wolfram (y) in der NiO-Phase nach Reaktion unter folgenden Bedingungen:
 (●) 96 h/1070°C/O₂/(100)NiO; (○) 7 d/1015°C/N₂/(100)NiO;
 (⊙) 21 d/1015°C/N₂/(111)NiO
 Phasengrenze NiWO₄/NiO bei $x = 0 \mu\text{m}$

Abbildung 25 zeigt den Verlauf von c_W in Nickeloxid. Ueber eine Zone von maximal $4\ \mu\text{m}$ erstreckt sich eine feste Lösung von Nickeloxid in Nickelwolframat, dann fällt die Wolframkonzentration sehr steil um ca. zwei Zehnerpotenzen ab. Da hier die Konzentration von NiO beträchtlich höhere Werte annimmt als der Gleichgewichtslöslichkeit entspricht (die Löslichkeit, die aus abgeschreckter Schmelze bestimmt wurde, beträgt ca. 1 Mol%), liegt hier Uebersättigung vor. In einigen Fällen kann eine Ausscheidung von NiO-Körnern beobachtet werden, wie dies z.B. die PhEEM-Aufnahme Abbildung 35 zeigt.

Im Gebiet von ca. 3 bis $10\ \mu\text{m}$ nach der Phasengrenze bildet sich eine feste Lösung von NiWO_4 in NiO. Die entsprechende Löslichkeit beträgt gemäss Abbildung 25 ca. 0,3 Mol%. Diese kann als gesättigte Lösung angesehen werden, da in abgeschreckten Schmelzen ein etwa gleich hoher Wert bestimmt wurde ($< 0,5$ Mol%). Eine Temperaturabhängigkeit der Sättigungslöslichkeit ist wohl deshalb nicht festzustellen, weil diese gerade in der Grössenordnung des Messfehlers der Mikrosonde liegt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass in den Eduktphasen, sofern diese mit dem Produkt in idealem Kontakt stehen, die Löslichkeitsgrenze von NiWO_4 nie überschritten wird. In der Produktphase dagegen liegt sowohl auf der WO_3 - wie auch auf der NiO-reichen Seite Uebersättigung vor, d.h. das System befindet sich hier während der Reaktion nicht im thermodynamischen Gleichgewicht.

3.6.2. Photoemissions-Elektronenmikroskopie

Auf PhEEM-Aufnahmen hebt sich die Produktphase als heller Streifen vom deutlich dunkleren NiO ab. Die in situ Ionenreinigung der Probenoberfläche (Ar^+ , 3 kV, 10 mA, 10-15 sec) erzeugt eine Kontrastumkehr, die nach wenigen Minuten wieder verschwindet. Dies ist auf eine Belegung der Probe mit einer Kontaminationsschicht zurückzuführen (z.B. Oeldämpfe der Diffusionspumpe).

Abbildung 26 zeigt eine typische PhEEM-Aufnahme einer NiWO_4 -Schicht auf einkristallinem NiO, parallel der Reaktionsrichtung angeschliffen und poliert. Zwischen WO_3 und NiWO_4 befindet sich das Einbettharz (WO_3 ist auf der Aufnahme nicht sichtbar), so dass sich hier keine echte Phasengrenze mehr befindet. Ueber eine Strecke von einigen Mikrometern ist die Kante des Produktes durch den Prozess des Polierens etwas abgerundet, was im Metioskop an dieser Stelle eine Bildstörung verursacht (in der Abbildung weggeschnitten). Die Kantenabrundung ist eine Folge der Härteunterschiede der verschiedenen Materialien. Sie kann selbst mit einem Härteangleicher (Al_2O_3 -Füllstoff, der dem Einbettharz in entsprechendem Verhältnis beigemischt wird) nicht völlig vermieden werden.

Abbildung 27 zeigt die gleiche Stelle der Probe unmittelbar nach der Ionenreinigung (Ar^+ , 3 kV, 10 mA, 15 sec), welche im Gerät selbst vorgenommen wurde.

Die beiden Mikrodensitometerkurven (Abbildung 28: vor der Ionenreinigung, Abbildung 29 unmittelbar nach der Ionenreinigung) verdeutlichen die Kontrastumkehr.

In der Produktphase folgt der Emissionsstrom vor und nach der Kontrastumkehr der gleichen Tendenz. In der WO_3 -reichen Produktphase findet man gemäss dem Konzentrationsgradienten (vergl.



Abb. 26



Abb. 27

Abb. 26, 27: PhEEM-Aufnahmen einer Produktschicht auf (111)NiO
(21 d/1015°C/N₂)

(1) NiWO₄-Phase (2) NiO-Phase

Abb. 26: Vor der Ionenreinigung

Abb. 27: Unmittelbar nach der Ionenreinigung (Ar⁺, 3 kV, 10 mA,
15 sec)

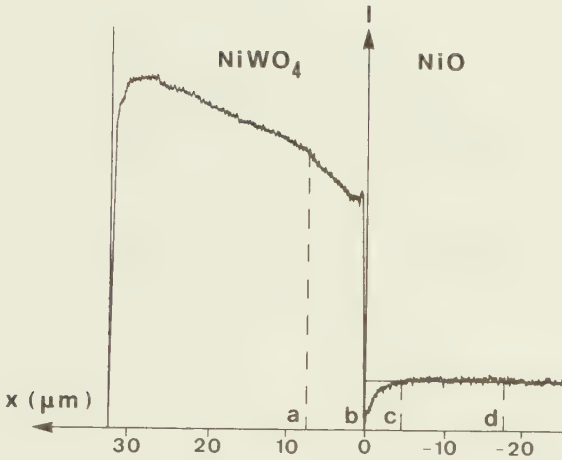


Abb. 28

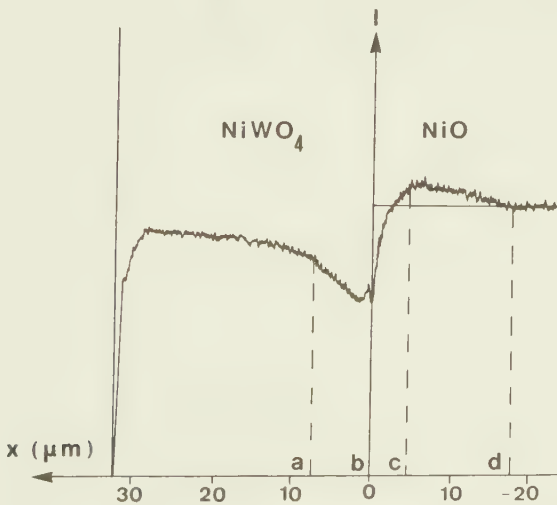


Abb. 29

Abb. 28, 29: Mikro-Densitometerkurven der PhEEM-Aufnahmen
Abb. 26 bzw. Abb. 27

Die Schwärzung des Negativs ist dem Emissions-
strom (I) proportional.

(a) WO_3 -reiche Produktphase

(b) NiO -reiche Produktphase

(c), (d) feste Lösung von NiWO_4 in NiO

Abschnitt 3.6.1., Abbildung 20) eine Erniedrigung der Emission mit abnehmender Wolframkonzentration. An der Stelle, wo gemäss der Mikrosondenanalyse die NiO-reiche Produktphase beginnt, findet man in den Schwärzungskurven einen deutlichen Knick. Der Emissionsstrom fällt von hier an mit zunehmendem Ni-Gehalt noch steiler ab.

An der Phasengrenze NiWO_4/NiO fällt vor der Ionenreinigung die Intensität der emittierten Photoelektronen sprunghaft ab und steigt auf einer Strecke von ca. $4\text{ }\mu\text{m}$ bis zum konstanten Wert des reinen NiO wieder an.

Anders sind jedoch die Verhältnisse unmittelbar nach der Ionenreinigung. Hier steigt an der Phasengrenze der Emissionsstrom auf einer Strecke von ebenfalls $4\text{ }\mu\text{m}$ an, erreicht bei der maximalen Wolframkonzentration ein Maximum und sinkt mit abnehmender c_W wieder zum konstanten Wert für reines NiO (vergl. dazu Abbildung 25).

Die feste Lösung von NiWO_4 in NiO ist also unmittelbar nach der Ionenreinigung als heller Streifen zu erkennen.

Wenige Mikrometer vor der Phasengrenze NiWO_4/NiO erkennt man in beiden Fällen in der NiWO_4 -Phase ein geringes Ansteigen der Emissionsintensität. Hier befindet sich gemäss der Mikrosondenanalyse die übersättigte Lösung von NiO in NiWO_4 .

Unter günstigen Kontaminationsbedingungen lassen sich Diffusionszonen im PHEEM sehr schön abbilden, wie dies Abbildung 30 zeigt. An der Phasengrenze $\text{WO}_3/\text{NiWO}_4$ tritt in der Produktschicht ein heller Streifen gefolgt von einem dunklen auf. Wie die Resultate der Mikrosonde zeigen, handelt es sich um eine Zone mit hoher WO_3 -Uebersättigung. Der helle Streifen stellt die eigentliche Reaktionszone dar (Phasengrenzreaktion). Da hier WO_3 "verbraucht" wird, verarmt die unmittelbar anschliessende Zone an Wolframtrioxid, was die Entstehung des dunklen Streifens erklärt (Analogie



Abb. 30: PhEEM-Aufnahme einer Produktschicht auf (111)NiO
(21 d/1015°C/N₂)

In der Gegend der Phasengrenze NiWO₄/WO₃ lässt sich deutlich eine Diffusionszone erkennen (WO₃ und NiO auf der Aufnahme nicht sichtbar).

zu Liesegang'schen Ringen). Dies vollzieht sich innerhalb eines Bereichs von wenigen Mikrometern und entzieht sich somit der Beobachtung mit der Mikrosonde.

In Experimenten, welche bei 1200°C durchgeführt wurden, lässt sich in der WO_3 -Phase an der Kontaktgrenze zum Produkt ein heller Streifen erkennen (Abbildung 31). Die Schwärzungskurve zeigt hier einen intensiven Peak und sinkt hernach kontinuierlich auf einer Strecke von ca. 30 μm auf die Emissionsintensität des reinen WO_3 (Abbildung 32).

Wiederum lässt sich darin die Analogie zum Konzentrationsprofil des Nickels in der Wolframoxidphase erkennen. In der Zone des steilen Abfalls von c_{Ni} ist offenbar das WO_3 -Gitter stark gestört, so dass hier vermutlich durch Erniedrigung der elektromechanischen Austrittsarbeit der Emissionsstrom ansteigt.

Abbildung 33 zeigt die auf einer (100)-NiO-Fläche entstandene Produktschicht (24 h/1200°C/ O_2). Es lässt sich deutlich die Grenze zwischen NiO- und WO_3 -seitiger Teilschicht erkennen, da hier die Schicht teilweise eingerissen ist.

Dort, wo im kompakten NiWO_4 durchgehende Risse entstanden sind (siehe Pfeil in Abbildung 34), lässt sich auf beiden Seiten eine Diffusionszone erkennen, wie dies an der Phasengrenze $\text{NiWO}_4/\text{WO}_3$ in Abbildung 30 der Fall ist. Da an einer solchen Stelle der Materietransport über die Gasphase abläuft, entsteht eine Diskontinuität im Diffusionsstrom, so dass sich eine WO_3 -Uebersättigung (es handelt sich an dieser Stelle um die WO_3 -reiche Produktphase) aufbaut, die sich in einer stärkeren Elektronenemission äussert. Ähnliche Phänomene treten auch an Porenwänden auf. Solche Zonen entziehen sich der Beobachtung mit der Mikrosonde, da deren Auflösungsvermögen zu gering ist.

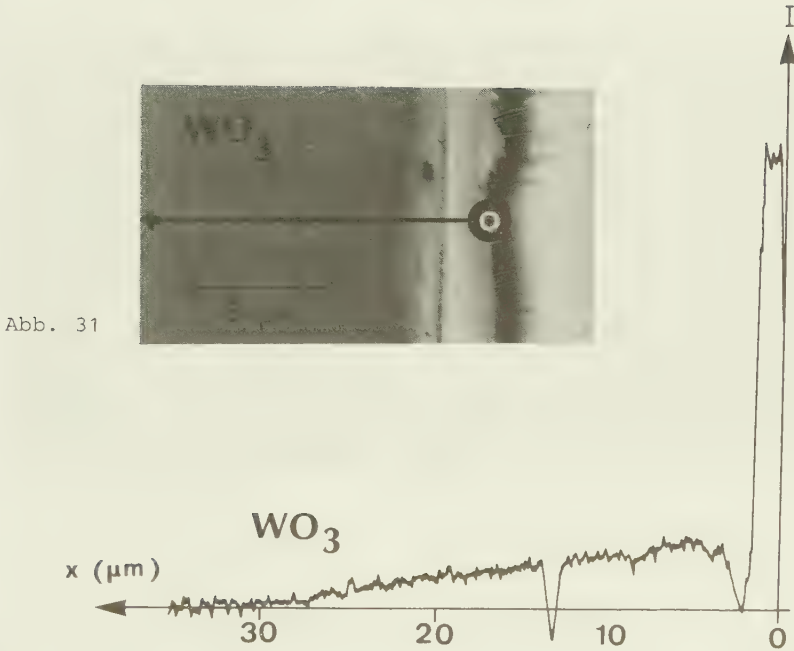


Abb. 31

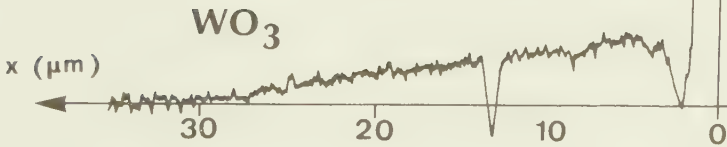


Abb. 32

Abb. 31: PhEEM-Aufnahme der WO_3 -Phase an der Kontaktgrenze $\text{WO}_3/\text{NiWO}_4$ (24 h/1200°C/ O_2 /(100)NiO)
 Die helle Zone stellt ein Gebiet fester Lösung von NiWO_4 in WO_3 dar. Der helle Streifen am rechten Rand stammt vom Einbettmittel.

Abb. 32: Mikro-Densitometerkurve der PhEEM-Aufnahme Abb. 31
 Die Schwärzung des Negativs ist dem Emissionsstrom (I) proportional.



Abb. 33: PhEEM-Aufnahme einer Produktschicht auf (100)NiO
(24 h/1200°C/O₂)
(1a) WO₃-seitige Produkt-Teilschicht
(1b) NiO-seitige Produkt-Teilschicht
(2) NiO

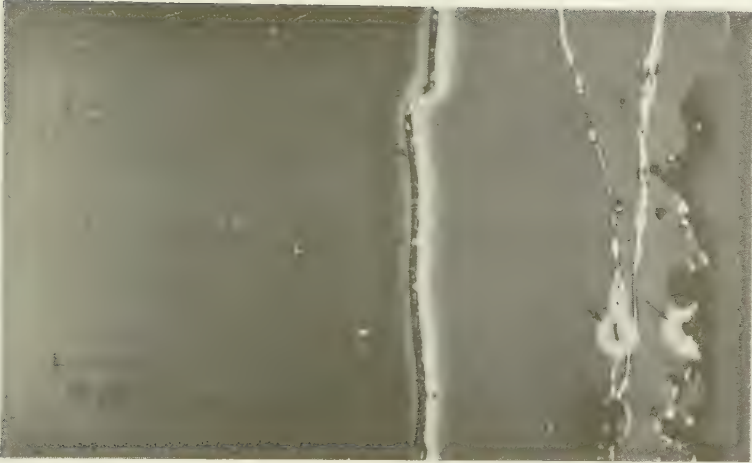


Abb. 34: PhEEM-Aufnahme einer Produktschicht auf (100)NiO
(24 h/1200°C/O₂)

Der grosse Pfeil markiert einen durch die ganze Produktschicht verlaufenden Riss, auf dessen beiden Seiten Diffusionszonen zu erkennen sind. Analoges ist an Porenrändern erkennbar (kleine Pfeile).

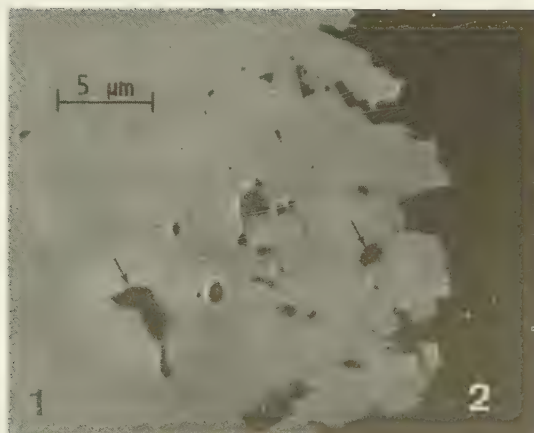


Abb. 35: PhEEM-Aufnahme einer Produktschicht auf (111)NiO
(21 d/1015°C/N₂)

In der Wolframatphase (1) sind Ausscheidungen von NiO-Körnern (Pfeile) erkennbar. Um das grosse NiO-Korn (Pfeil links) ist eine Diffusionszone sichtbar.

(1) NiWO₄

(2) NiO

Aus Abbildung 35 ist ersichtlich, dass in der Produktschicht an einigen Stellen in der Nähe der Phasengrenze NiWO_4/NiO feste Nickeloxidkörner ausgeschieden werden können (siehe Pfeile in Abbildung 35). Dies ist eine Folge der hohen NiO-Uebersättigung. Dieses Phänomen führt dazu, dass in der Mikrosondenanalyse bei einer Reihe von Messpunkten mit festem Trend plötzlich "Ausreisser" auftreten mit extrem hohen Werten für c_{Ni} . Analoges wurde an der Phasengrenze $\text{NiWO}_4/\text{WO}_3$ nicht beobachtet.

3.7. Erfassung der Phasengrenzreaktionen

Nach einer charakteristischen Induktionszeit läuft die Reaktion $\text{NiO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{NiWO}_4$ diffusionskontrolliert ab, d.h. die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind Funktionen der Komponentendiffusionskoeffizienten und der chemischen Potentiale der Ausgangsoxide. Dies bedeutet, dass aufgrund der Kinetik im stationären Fall über die Prozesse an den Phasengrenzen keine Aussagen gemacht werden können.

Die Induktionszeit liegt bei Temperaturen um 1000°C in der Größenordnung von einigen Minuten. Diese Zeit wird aber auch benötigt, um das Reaktionssystem auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Die Umsetzung hat also bereits begonnen, wenn die Beobachtung einsetzen kann.

Es bleibt die Möglichkeit, die Reaktion bei Temperaturen unter 1000°C zu untersuchen, wo die Induktionszeit beträchtlich länger wird und das Ausmass der Volumendiffusion gegenüber andern Vorgängen wie Keimbildung, Oberflächen- und Korngrenzendiffusion, noch sehr gering ist.

Im Folgenden sind die Ergebnisse von morphologischen und röntgenographischen Untersuchungen der zwischen 550 und 865°C an Luft auf (111)- und (100)-NiO-Flächen entstandenen Produktschichten beschrieben.

Werden Reaktionsschichten, welche oberhalb 1000°C entstanden sind, soweit abgeschliffen, dass die Phasengrenze NiWO_4/NiO Röntgenbeugungsexperimenten zugänglich wird, können Aussagen über die strukturellen Verhältnisse an dieser Grenze gemacht werden. Die Resultate sollen mit denjenigen der Untersuchungen bei tieferer Temperatur verglichen werden.

3.7.1. Phasengrenze (100)NiO bzw. (111)NiO / NiWO_4

Die Experimente zeigen, dass die Verhältnisse auf kristallographisch unterschiedlichen NiO-Flächen grundsätzlich anders sind. Die beiden Fälle sollen daher getrennt behandelt werden.

3.7.1.1. Phasengrenze (100)NiO / NiWO_4

Abbildung 36 zeigt das Röntgendiffraktogramm einer Produktschicht auf (100)NiO in einem frühen Reaktionsstadium (77 h/ 630°C /Luft).

Von der monoklinen NiWO_4 -Phase findet man einzig den (100)-Reflex und zwar nur als schwache Spitze auf einem breiten Untergrund. Die Lage des Reflexes ist nicht verschoben, wie ein Vergleich mit der ASTM-Karte No. 15-757 zeigt. Der breite Untergrund stammt von einem stark fehlgeordneten Gitter. Dies lässt sich wie folgt erklären. Zu Beginn der Reaktion müssen die Wolframionen in das kubische NiO-Gitter einwandern. Im Nickeloxid liegen ein vollständiges Anionenteilgitter vor und Leerstellen auf den Kationenplätzen, deren Ladung durch das Auftreten einer entsprechenden Anzahl Defektelektronen kompensiert wird [71,72]. Werden nun diese Leerstellen von W^{6+} -Ionen besetzt, wird wegen deren stark polarisierenden Wirkung das Anionenteil-

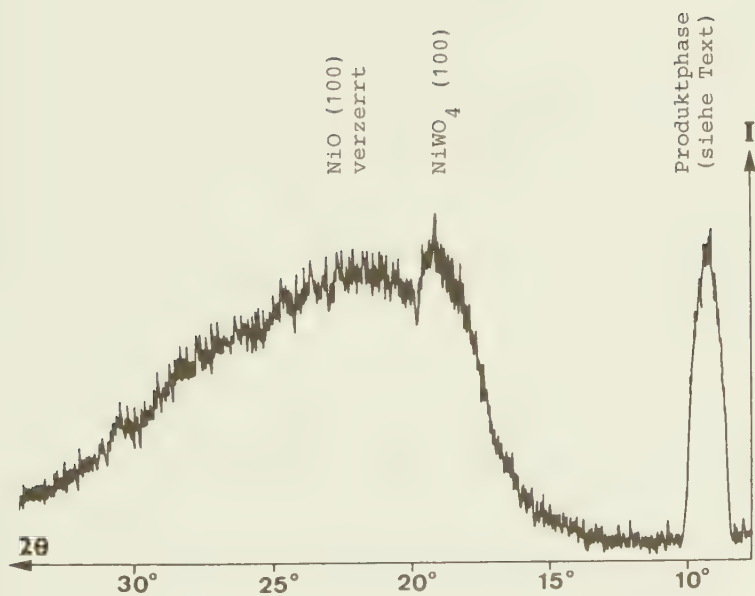


Abb. 36: Röntgen-Diffraktogramm ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) einer Produktschicht auf (100)NiO im frühen Reaktionsstadium (77 h/630°C/Luft)

gitter verzerrt, so dass eine Symmetrieebneniederlegung erfolgt. Dies führt dazu, dass der in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Steinsalz-Typ) ausgelöschte (100)-Reflex nun im Diffraktogramm erscheint. Er erstreckt sich über etwa $20^\circ 2\theta$, was darauf schliessen lässt, dass der Verzerrungsgrad des NiO -Gitters variablen Charakter aufweist. Der Reflex zeigt dort einen verhältnismässig steilen Anstieg, wo der (100)-Reflex des monoklinen $NiWO_4$ liegt. Die Intensität fällt dann langsam gegen höhere 2θ -Werte ab. Die unsymmetrische Verteilung der Intensität (langsam Abklingen nach höheren 2θ -Werten) lässt eine bevorzugte Stauchung des NiO -Gitters in $[001]$ -Richtung vermuten. Das Intensitätsmaximum liegt bei 22° ($CuK\alpha$), es liegt somit um $0,7^\circ$ von der exakten Lage des $NiO(100)$ -Reflexes entfernt ($21,28^\circ$).

Bei $9,25^\circ$ taucht ein weiterer Reflex auf mit einer Halbwertsbreite $\beta = 1,1^\circ$. Der zugehörige Netzebenenabstand von $9,56 \text{ \AA}$ kann der entstehenden Produktphase zugeordnet werden. Näherungsweise entspricht dies dem doppelten Wert der a -Achse des monoklinen $NiWO_4$ ($2 \cdot 4,5992 \text{ \AA}$), ist aber diesem gegenüber um $3,9\%$ gedehnt. Es handelt sich hier um eine neue Phase, die wie folgt beschrieben werden kann:

Im monoklinen $NiWO_4$ befinden sich in der b - c -Ebene Schichten mit jeweils einer Kationensorte (vergl. dazu Abschnitt 2.2.), die in Richtung der a -Achse in der Folge ABA... aufeinanderliegen. Da aber an der Phasengrenzfläche Nickel in grossem Ueberschuss vorhanden ist, wird nicht jede zweite Lage mit Wolframionen gefüllt, sondern nur jede vierte. Dies ergibt dann die Stapelfolge ABBBA... mit der Periodizität von $d \approx 2 \cdot a_{ONiWO_4}$.

Die Produktbildung geht so vor sich, dass zuerst Wolframionen in statistischer Verteilung ins Nickeloxid eingebaut werden, was zu dem breiten Reflex bei $2\theta \approx 22^\circ$ führt. Hernach ordnen sich die Punktteffekte zu Schichten (Reflex bei $2\theta = 9,25^\circ$) und

schliesslich bildet sich das thermodynamisch stabile monokline NiWO_4 (Reflex bei $2\theta = 19,29^\circ$) zunächst noch orientiert ($\text{NiWO}_4(100) // \text{NiO}(100)$), von einem gewissen Abstand von der Grenzfläche an aber als polykristalline Phase, wie dies aus dem Diffraktogramm (Abbildung 37) ersichtlich ist.

Diese Deutung deckt sich auch mit dem Befund der Mikrosondenanalysen (vergl. dazu Abschnitt 3.6.1.). Im NiO nahe der Phasengrenze liegt eine feste Lösung von NiWO_4 in NiO vor. c_w steigt dann an, bis schliesslich an der Phasengrenze eine feste Lösung von NiO in NiWO_4 vorliegt. Nicht selten kommt es an dieser Stelle zur Ausscheidung von festem NiO, wie dies besonders deutlich in PhEEM-Aufnahmen (Abbildung 35) zu sehen ist.

An der Phasengrenze liegt Uebersättigung vor, so dass es zu heterogener Keimbildung kommt, welche an zwei- und eindimensionalen Baufehlern oder an Leerstellen möglich ist. Dies verdeutlicht Abbildung 38 a), wo die bevorzugte Keimbildung an Stufen des NiO sichtbar ist.

Abbildung 37 b) zeigt die PhEEM-Aufnahme eines bereits vollständig mit Produktphase bedeckten Bezirks. Wird ein Ausschnitt daraus im Rasterelektronenmikroskop bei starker Vergrösserung betrachtet, so lassen sich die einzelnen Teilchen dieser primären Reaktionsschicht erkennen (Abbildung 37 c). Ihre Grösse liegt um $1000 \text{ \AA}$.

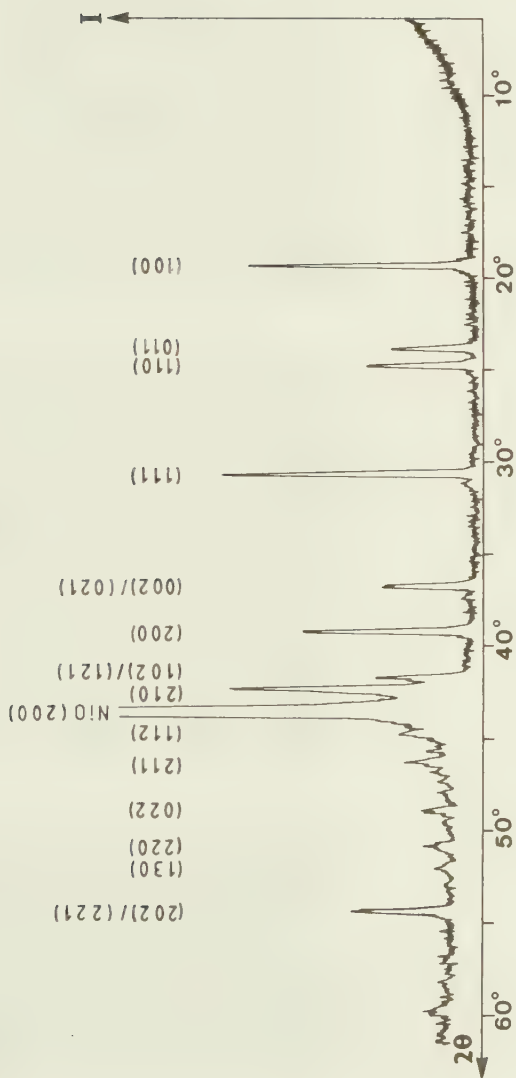


Abb. 37: Röntgen-Diffraktogramm ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) einer Produktschicht von NiWO_4
 auf (100)NiO im fortgeschrittenen Reaktionsstadium
 (5 h/865°C/Luft)

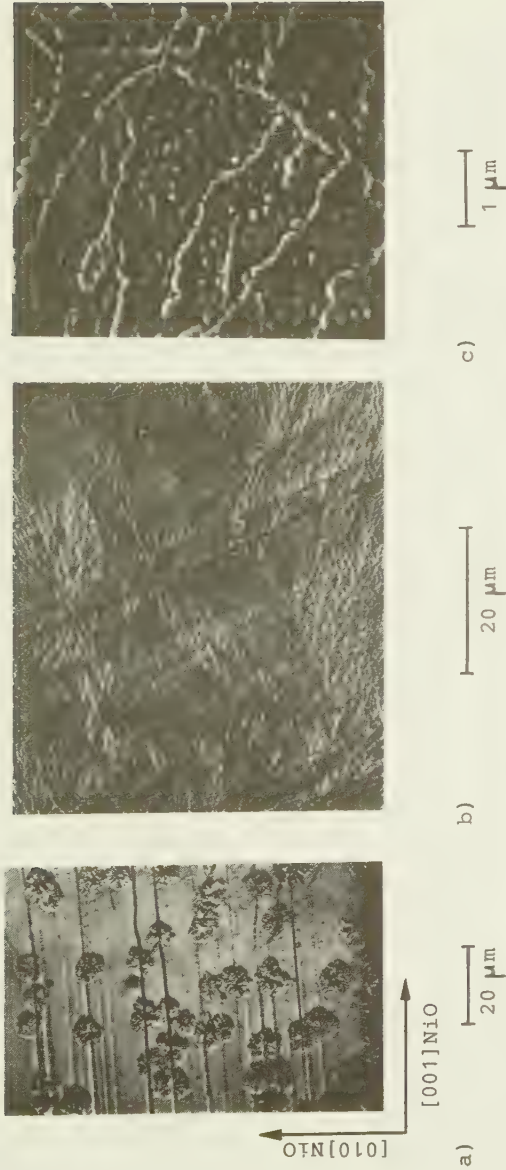


Abb. 38: Produktbildung im frühen Reaktionsstadium auf $(100)\text{NiO}$, (24 h/675°C/Luft)

a) Lichtmikroskopische Aufnahme

Die Produktbildung setzt bevorzugt an Stufen ein.

b) PhEM-Aufnahme eines Ausschnitts aus einem Gebiet, welches bereits vollständig mit Produktphase bedeckt ist

c) REM-Aufnahme eines Ausschnitts aus einem Abb. 38 b) entsprechenden Gebietes, stark vergrößert

Wie erwähnt, bildet sich das monokline NiWO_4 primär orientiert, wobei folgende Beziehung gilt:

$$(100)_{\text{NiWO}_4} // (100)_{\text{NiO}}$$

In der vorliegenden Arbeit wurde nicht abgeklärt, wie das NiWO_4 innerhalb der (100)-Ebene des Nickeloxids orientiert ist. Aus geometrischen Ueberlegungen erscheint aber folgende Beziehung vernünftig:

$$[010]_{\text{NiWO}_4} // [011]_{\text{NiO}}$$

In Abbildung 39 sind die Sauerstofflagen in (100)-Projektion des NiWO_4 über denen des NiO (ebenfalls in der (100)-Projektion) dargestellt.

In Richtung a_{NiWO_4} liegen die in der Projektion eingezeichneten O-Atome alternierend um $0,02 \cdot a_{\text{O}} = 0,092 \text{ \AA}$ über bzw. unter der Schichtebene. Betrachtet man die Sauerstofflagen in $[011]_{\text{NiO}}$ -Richtung, so findet man eine recht gute Uebereinstimmung der beiden Teilgitter. Der Periodizitätsabstand im NiWO_4 ist gegenüber demjenigen im NiO um 4,17% verkürzt (bezogen auf NiO). In der $[0\bar{1}1]_{\text{NiO}}$ -Richtung findet man im Abstand von $3 \cdot c_{\text{NiWO}_4}$ wieder eine gute Koinzidenz der Sauerstofflagen.

Gegenüber den entsprechenden 5 Sauerstoffabständen im NiO -Gitter ist die Periodizität im NiWO_4 um nur 0,32% verkürzt (bezogen auf NiO). Die Oxidionen dazwischen müssen aber z.T. recht grosse Wege zurücklegen. Dies könnte auch erklären, weshalb schon früh polykristallines NiWO_4 entsteht.

Entfernt man von einer Probe, welche bei 1040°C in N_2 16 Tage lang zur Reaktion gebracht wurde, soviel von der Produktschicht, dass die Röntgenstrahlung die Phasengrenze erreichen kann, so findet man ein Diffraktogramm, das mit Abbildung 36 völlig

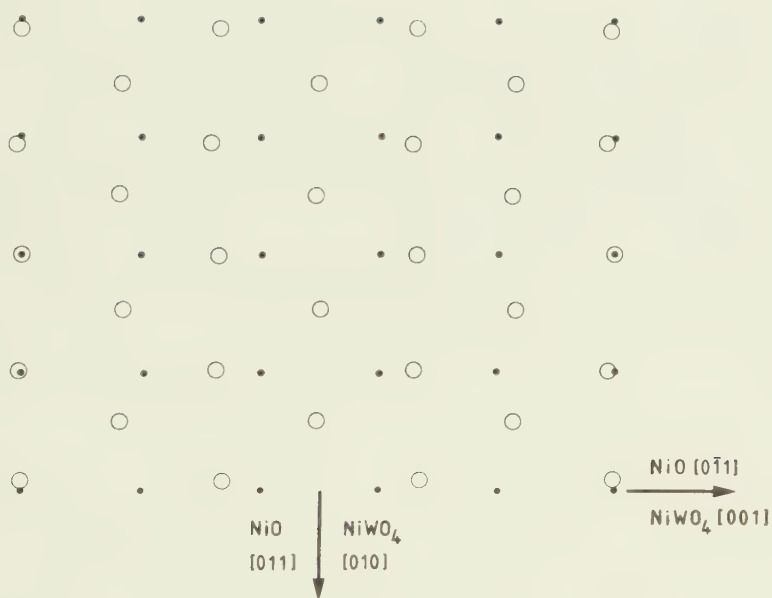


Abb. 39: Sauerstofflagen von $(100)\text{NiO}$ und $(100)\text{NiWO}_4$

• NiO ○ NiWO_4

identisch ist. Dies zeigt, dass die Verhältnisse bei hoher Temperatur an der Phasengrenze gleich liegen wie bei niedriger Temperatur.

Erniedrigt man die Reaktionstemperatur auf 550°C, so findet man neben den in Abbildung 36 dargestellten Reflexen zwei weitere bei $2\theta = 14,35$ und $28,70^\circ$. Es handelt sich dabei um den (100)- und (200)-Netzebenenabstand der tetragonalen NiWO_4 -Phase (vergl. dazu Abschnitt 3.1.3.3.). Gegenüber der pulverförmigen Substanz sind die Reflexe um etwa $0,2^\circ$ nach höheren 2θ -Werten verschoben. Abbildung 40 zeigt das Diffraktogramm einer solchen Reaktionsschicht.

Die gefundene Orientierungsbeziehung lautet also:

$$(100)_{\text{NiWO}_4\text{-tetragonal}} // (100)_{\text{NiO}}$$

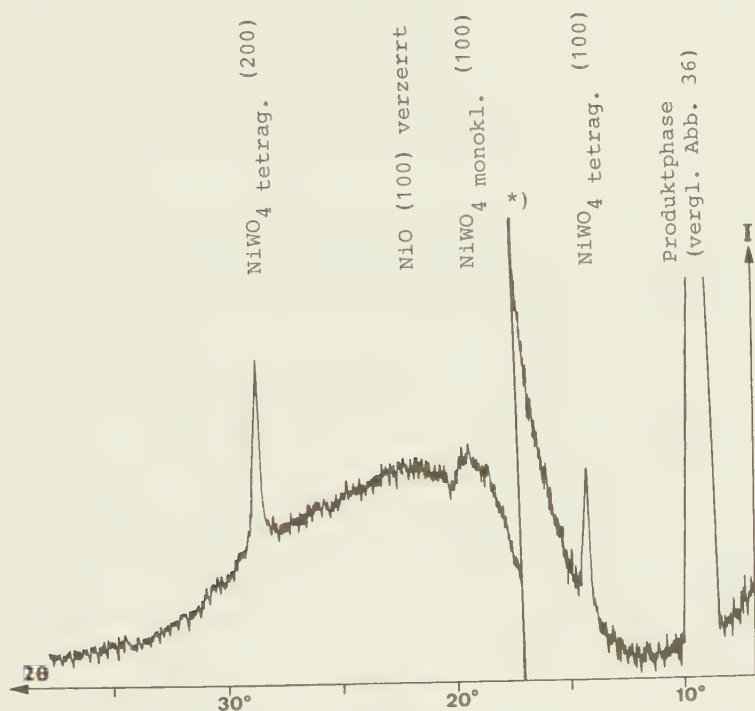


Abb. 40: Röntgen-Diffraktogramm ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) einer Produktschicht auf (100)NiO im frühen Reaktionsstadium, welches die Existenz der tetragonalen NiWO_4 -Phase bei tiefer Temperatur erkennen lässt. Sichtbar sind der (100)- und (200)-Reflex der tetragonalen Nickelwolframatphase.

Reaktionsbedingungen: 72 h/550°C/Luft

*) Oberhalb $2\theta = 17^\circ$ wurde eine geringere Schreiberempfindlichkeit gewählt.

3.7.1.2. Phasengrenze (111)NiO / NiWO₄

In Abbildung 41 ist das Diffraktogramm einer Produktschicht auf (111)NiO im frühen Stadium der Reaktion (24 h/650°C/Luft) dargestellt.

Neben dem (100)-Reflex des monoklinen NiWO₄ findet man zwei weitere, relativ stark verbreiterte Beugungsmaxima. Dasjenige bei 15,63° ist dem (010)-Netzebenenabstand des monoklinen NiWO₄ zuzuordnen. Der Reflex bei 7,6° könnte in Analogie zur NiO-reichen Produktphase auf (100)NiO diskutiert werden. $2\theta = 7,6^\circ$ entspricht einem Netzebenenabstand von 11,63 Å. Dies ist näherungsweise $2 \cdot b_{\text{ONiWO}_4} = 11,32 \text{ Å}$. Die b-Achse dieser NiO-reichen Produktphase wäre also gegenüber derjenigen des monoklinen NiWO₄ verdoppelt und zusätzlich um 2,7% gedehnt. Infolge geringer Teilchengrösse sind die beiden Reflexe bei 7,6 und 15,63° stark verbreitert. Es kann deshalb nicht eindeutig entschieden werden, ob eine blosse Ueberstruktur von NiWO₄ oder die oben erwähnte Produktphase mit gedehnter b-Achse vorliegt. Somit wird das parallele Aufwachsen der (100)-NiWO₄-Fläche auf (111)NiO (dies ist in Abschnitt 3.4.2.2. ausführlich besprochen) durch die Epitaxie (010)_{NiWO₄} // (111)_{NiO} konkurrenziert.

Aus geometrischen Ueberlegungen erweisen sich folgende weitere Beziehungen als sinnvolle Annahme:

$$[001]_{\text{NiWO}_4} // [112]_{\text{NiO}} \quad \text{und} \quad [100]_{\text{NiWO}_4} // [\bar{1}10]_{\text{NiO}}$$

Die entsprechenden Projektionen der Anionenteilgitter sind in Abbildung 42 gezeichnet.

In [001]_{NiWO₄}-Richtung befinden sich die Sauerstoffatome des Nickelwolframats auf gleicher Höhe ($y = 0,1105$) in ziemlich guter Uebereinstimmung mit den Lagen der NiO-Sauerstoffatome. Der entsprechende Periodizitätsabstand im NiWO₄ ist gegenüber

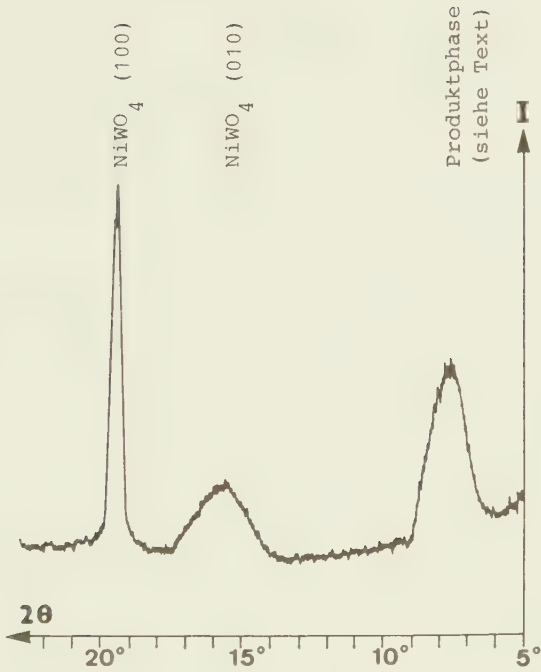


Abb. 41: Röntgen-Diffraktogramm ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) einer Produktschicht auf (111)NiO im frühen Reaktionsstadium

(24 h/650°C/Luft)

Der (111)-Reflex von NiO bei $2\theta = 37,3^\circ$ ist auf der Abbildung nicht mehr zu sehen.

demjenigen im NiO um 4,08% verkürzt (bezogen auf NiO):

Sauerstoffabstand im NiO entlang $[112]$: $5,1156 \text{ \AA}$

$$c_{\text{ONiWO}_4} : 4,9068 \text{ \AA}$$

In $[\bar{1}10]_{\text{NiO}}$ -Richtung wiederholt sich das Muster nach $2 \cdot a_{\text{ONiWO}_4}$

mit einigermaßen guter Koinzidenz (Periodizität im NiWO_4 um 3,81% gestreckt bezogen auf NiO):

$$\text{Sauerstoffabstand im NiO entlang } [\bar{1}10]: 3(a_{\text{O}}/2)\sqrt{2} = 8,8605 \text{ \AA}$$

$$2 \cdot a_{\text{ONiWO}_4} : 9,1984 \text{ \AA}$$

Die O-Atome dazwischen müssen beim Uebergang von NiO in die Produktphase grössere Wege zurücklegen.

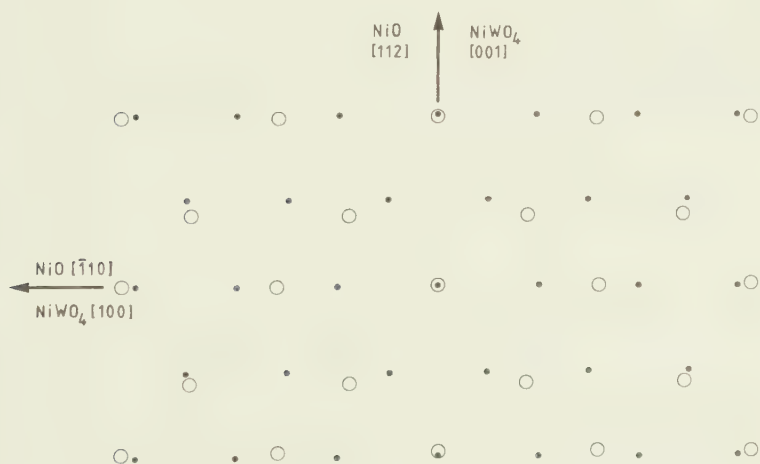


Abb. 42: Sauerstofflagen von $(111)\text{NiO}$ und $(010)\text{NiWO}_4$

$\bullet$ NiO $\circ$ NiWO_4

Da die Uebereinstimmung der Anionenteilgitter der beiden Verbindungen bei der Epitaxie $(100)_{\text{NiWO}_4} // (111)_{\text{NiO}}$ besser ist und zudem auch in der dritten Dimension nur eine geringe Fehlpassung vorliegt (vergl. dazu Abschnitt 3.4.2.2.), wird die Konkurrenz-Epitaxie nur auf eine sehr dünne Schicht beschränkt bleiben.

Abbildung 43 zeigt das Diffraktogramm einer Produktschicht im fortgeschrittenen Reaktionsstadium (1 h/1020°C/Luft).

Entfernt man bei einem oberhalb 1000°C zur Reaktion gebrachtem System die Produktschicht fast vollständig, so wird die erwähnte Konkurrenz-Epitaxie in Beugungsexperimenten ebenfalls sichtbar.

Abbildung 44 zeigt die auf einer $(111)\text{-NiO}$ -Fläche entstandenen NiWO_4 -Primärkristallite ($(100)_{\text{NiWO}_4} // (111)_{\text{NiO}}$, 24 h/650°C/Luft).

Bei Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 550°C kann die tetragonale NiWO_4 -Phase auf $(111)\text{NiO}$ nicht nachgewiesen werden.

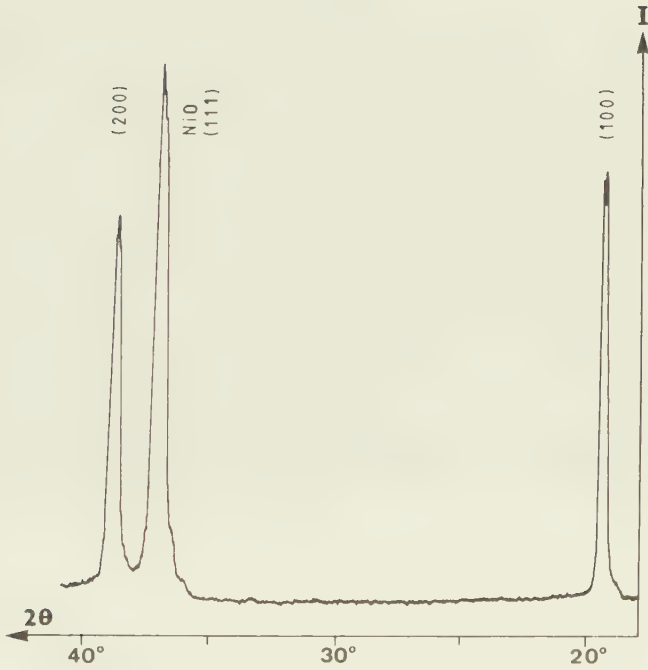


Abb. 43: Röntgen-Diffraktogramm ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) einer Produktschicht (NiWO_4 monoklin) auf (111)NiO im fortgeschrittenen Reaktionsstadium (1 h/1020°C/Luft)

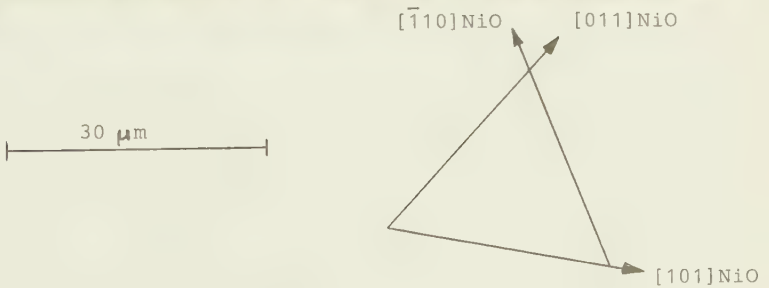
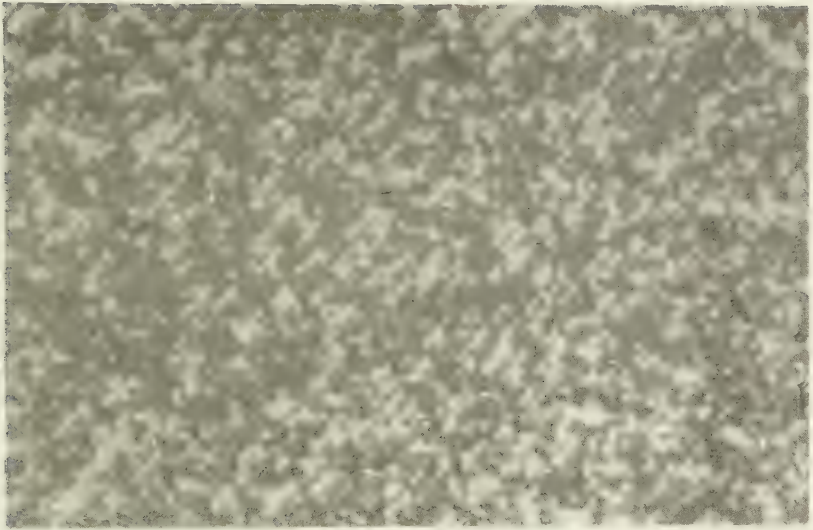


Abb. 44: Lichtmikroskopische Aufnahme (polarisiertes Auflicht) der NiWO_4 -Kristallite auf $(111)\text{NiO}$ im frühen Reaktionsstadium, (72 h/670°C/Luft)

Im polarisierten Licht lässt sich das orientierte Aufwachsen der Produktkristallite entlang den drei äquivalenten NiO-Richtungen erkennen. Je nach Stellung des Polarisationsfilters dominiert auf den Bildern eine dieser drei möglichen Orientierungen.

3.7.2. Phasengrenze WO_3 / NiWO_4

Unterhalb 1200°C liegt an der Phasengrenze nur ein mechanischer Kontakt und keine feste Verwachsung vor. Da der WO_3 -Dampfdruck bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen beachtlich ist, muss mit dem Vorhandensein einer dünnen Gasschicht gerechnet werden, welche die beiden Phasen voneinander trennt: nach dem Abkühlen lässt sich das WO_3 leicht vom übrigen Teil des Reaktionssystems abheben. Daraufhin deutet auch der Befund der Mikrosondenanalyse. Es kann in der WO_3 -Phase keine feste Lösung von NiWO_4 nachgewiesen werden. Eine solche findet man erst ab 1200°C , wo Edukt- und Produktphase fest aneinander haften.

Das Wolframtrioxid wird sich über diese Gasschicht zum Produkt hin bewegen, wo es zum Teil mit den dort ankommenden Nickelionen zu Nickelwolframat reagiert und zum andern Teil in Ionenform in die Produktphase hineindiffundiert.

Bei einem solchen Mechanismus ist keine Beeinflussung der Morphologie und der kristallographischen Orientierungen des Produktes durch das Edukt, sondern vielmehr eine polykristallin anfallende NiWO_4 -Phase zu erwarten. Durch Rekristallisation können zwar einkristalline Bereiche beachtlicher Grösse entstehen, die sich entsprechend dem Konzentrationsgradienten ausrichten (vergl. dazu Abschnitt 3.4.).

Nach der Mikrosondenanalyse liegt die Wolframkonzentration im Produkt an der Phasengrenze bedeutend höher als aufgrund der entsprechenden Löslichkeit erwartet würde. Es liegt also Uebersättigung vor.

Die Gitterparameter des NiWO_4 werden durch das überschüssige WO_3 nicht beeinflusst, wie Röntgenbeugungsexperimente zeigen.

Im thermodynamischen Gleichgewicht liegt praktisch keine Löslichkeit von WO_3 in NiWO_4 vor, wie schon in Abschnitt 2.3. erwähnt ist.

Auch kann weder röntgenographisch noch optisch (LM, PhEEM) ausgeschiedenes kristallines WO_3 in der NiWO_4 -Schicht nachgewiesen werden.

Eine mögliche Erklärung dafür wäre das Auftreten von "Mikroheterogenitäten". Darunter versteht man im submikroskopischen Gitterbereich kohärent verwachsene Gebiete von unterschiedlicher Struktur und Zusammensetzung [4]. Im vorliegenden Fall wäre der einphasige Produktkristall aus kohärent verwachsenen Bereichen von Wolframtrioxid oder fest gelöstem NiWO_4 in WO_3 und zur Hauptsache aus Nickelwolframat zusammengesetzt.

4. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

In diesem Kapitel soll eine generelle Deutung der experimentellen Ergebnisse gegeben werden. Die Frage nach möglichen Reaktionsmechanismen steht im Zentrum. Da im Rahmen dieser Arbeit keine Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmt wurden, soll versucht werden, mit sinnvollen Fehlordnungsmodellen die experimentellen Befunde zu interpretieren.

Während Fehlordnungen in binären Systemen recht gut bekannt sind, bereitet die Untersuchung ternärer Systeme erheblich grössere Schwierigkeiten. Schmalzried und Wagner [16] publizierten 1962 eine Arbeit, in der die Abhängigkeit der Konzentration der Fehlordnungszentren in Spinellen von der Aktivität eines der den Spinell aufbauenden Oxide dargestellt ist.

Mit Fehlordnungen in CaWO_4 (Scheelit-Typ) beschäftigt sich eine Arbeit von Rigdon und Grace [73]. Entsprechende Untersuchungen an Systemen mit Wolframit-Struktur (siehe Abschnitt 2.2.) liegen jedoch in der Literatur nicht vor.

1978 erschien von Groenink und Janse eine verallgemeinerte Betrachtung der Chemie der Defekte in ternären Systemen [26].

Als Beispiel wurde eine Verbindung des Typs ABO_4 behandelt, in der die Ladung von A +2, von B +6 und von O -2 beträgt, und die somit zur Diskussion von Fehlordnungen in Nickelwolframat herangezogen werden kann. Die Betrachtungen sind jedoch sehr allgemein gehalten.

4.1. Mechanismus der NiWO_4 -Bildung auf einkristallinem NiO

In Kapitel 3.5.2. wurde auf das Vorliegen von zwei verschiedenen Reaktionsmechanismen hingewiesen. Sie werden im Folgenden getrennt behandelt.

4.1.1. Mechanismus I: NiWO_4 -Bildung auf (100) NiO in O_2 und

N_2 sowie auf (111) NiO in N_2

Da für $T = 915$ bis 1130°C $k_{\text{N}_2(100)} = k_{\text{N}_2(111)} = k_{\text{O}_2(100)}$ gilt, muss für all diese Fälle ein einheitlicher Mechanismus für den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt vorliegen. Dieser besteht in der Diffusion mindestens einer Teilchenart durch die Produktschicht, denn in allen Fällen ist das parabolische Zeitgesetz erfüllt.

Eine Beteiligung der Gasphase in der Weise, dass sich eines der Ausgangsoxide an der betreffenden Phasengrenze zersetzt und O_2 über die Atmosphäre (bzw. über ein Porensystem im Produkt) sowie gleichzeitig die Elektronen und Kationen durch die Produktschicht wandern, kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da keine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Sauerstoffpartialdruck festgestellt werden konnte.

Durch die äusserst dünne Gasschicht zwischen WO_3 und NiWO_4 , auf deren Existenz aus den experimentellen Beobachtungen geschlossen wurde, kann Wolframoxid als $(\text{WO}_3)_n$ ($n = 2, 3, 4$) und W_3O_8 (siehe Abschnitt 3.1.2.) sublimieren. In dieser Gasschicht ist die Aktivität des Wolframoxids eins (also wie im Festkörper), da die Verdampfungsrate in O_2 und N_2 bedeutend höher liegt als die Reaktionsrate (siehe Abschnitt 3.1.2.). In der Sauerstoffatmosphäre kann die Wolframoxidaktivität bei Temperaturen oberhalb 900°C sogar viele Mikrometer von der Kontaktzone entfernt eins betragen. Die Schichtdicke des Produktes wird dort überall den gleichen Wert annehmen wie in der idealen Kontaktzone (vergl. dazu Abbildung 8a). Die Produktphase besteht aus zwei deutlich erkennbaren Teilschichten unterschiedlicher Morphologie, wobei der NiO -seitige Teil etwa $1/3$ des WO_3 -seitigen ausmacht (vergl. dazu Abbildung 10, Produkt-Teilschichten 1 und 2).

Eine solche Beobachtung ist beispielsweise auch bei der Spinellbildung zwischen NiO bzw. CoO und Al_2O_3 gemacht worden [22]. Der Autor hat aufgrund dieser Tatsache auf entgegengesetzte Kationendiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt geschlossen.

Auf ein Experiment mit Markierungsdrähten, wie es in der Literatur häufig erwähnt ist, wurde in der vorliegenden Arbeit verzichtet. Dies, weil einerseits der Befund eindeutig ist, andererseits Markierungsexperimente nicht selten zu Fehlinterpretationen Anlass geben können. So wurden z.B. im System $\text{CoO}/\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ die Markierungsdrähte immer an der Phasengrenze $\text{CoO}/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ gefunden, obwohl entgegengesetzte Kationendiffusion vorliegt. Dieser Sachverhalt kann so erklärt werden, dass das bei Reaktionstemperatur recht flüchtige CoO über die Gasphase zum Spinell wandert, wobei die Markierungsdrähte von der wachsenden Spinellschicht emporgetragen werden [1]. Die Verhältnisse im System $\text{WO}_3/\text{NiWO}_4/\text{NiO}$ liegen bezüglich der Flüchtigkeit einer Komponente ähnlich.

Abbildung 45 illustriert Mechanismus I der NiWO_4 -Bildung auf einkristallinem NiO.

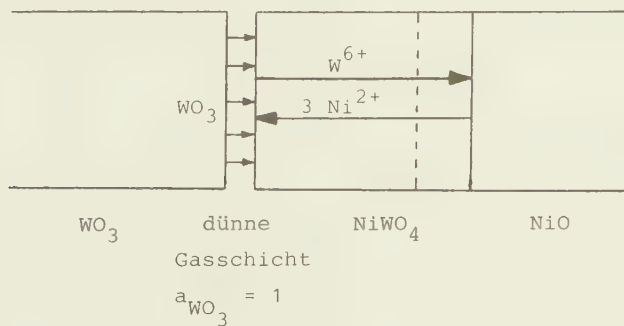


Abb. 45: Reaktionsmechanismus I der NiWO_4 -Bildung auf einkristallinem NiO

Das an der Wolframoxidoberfläche verdampfende WO_3 muss über die Gasphase zum NiWO_4 transportiert werden, wo folgende Reaktion stattfindet:



Die entsprechende Reaktion an der andern Phasengrenze lautet:



Es wird hier also 1 Mol NiWO_4 gebildet, während auf der gegenüberliegenden Seite 3 Mole NiWO_4 entstehen: Verhältnis der beiden Teilschichten WO_3 -seitig/ NiO -seitig = 3/1, was auch recht gut mit dem in dieser Arbeit gefundenen Verhältnis übereinstimmt.

Aus Gründen der Elektroneutralität wandern durch die Produktschicht drei mal so viele Ni^{2+} -Ionen wie W^{6+} -Ionen. Für diesen geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt wurde eine Aktivierungsenergie (E_a) von 239 kJ Mol^{-1} und ein Frequenzfaktor (A) von $0,04 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ gefunden (Tabelle 7). Flor und Riccardi [33] bestimmten für die Bildung von MgWO_4 aus einkristallinem MgO und polykristallinem WO_3 E_a zu 222 kJ Mol^{-1} und A zu $0,10 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt schlugen die Autoren entgegengesetzte Kationendiffusion durch das Volumen der Produktschicht vor.

4.1.2. Mechanismus II: NiWO_4 -Bildung auf $(111)\text{NiO}$ in O_2

Die bedeutend langsamere Reaktionsrate der NiWO_4 -Bildung auf $(111)\text{-NiO}$ -Flächen ist mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, dass die Diffusion von Wolframionen in der Produktphase stark erschwert ist, wie in Abschnitt 4.1.3. anhand des Fehlordnungsmodells dargelegt wird. Somit muss Ni^{2+} und O^{2-} in gleicher Richtung zur Phasengrenze diffundieren. Ein Wandern des Sauerstoffs über die Gasphase ist auszuschliessen, da ein solcher Mechanismus die Reaktionsrate erhöhen würde. Diese Annahme wird durch die experimentellen Beobachtungen gerechtfertigt wie sie aus Abbildung 13 ersichtlich sind: Die Grenze zwischen NiO und der "einkristallinen" Produktschicht liegt am Ort der ursprünglichen Phasengrenze (vergl. dazu Abbildung 8c).

Es stellt sich zwar die Frage, ob nicht die räumliche Distanz zwischen NiWO_4 und WO_3 für das langsamere NiWO_4 -Wachstum verantwortlich gemacht werden muss. Da aber in O_2 die Dicke der Produktschicht in einem Abstand von der Kontaktzone bis über $100\ \mu\text{m}$ gleich bleibt wie in der Kontaktzone selbst, so darf im Hohlraum zwischen WO_3 und "einkristalliner" NiWO_4 -Schicht mit einer WO_3 -Aktivität von eins gerechnet werden. Somit wird die räumliche Distanz keinen Einfluss auf die NiWO_4 -Bildungsrate ausüben. In Abbildung 46 ist der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus dargestellt.

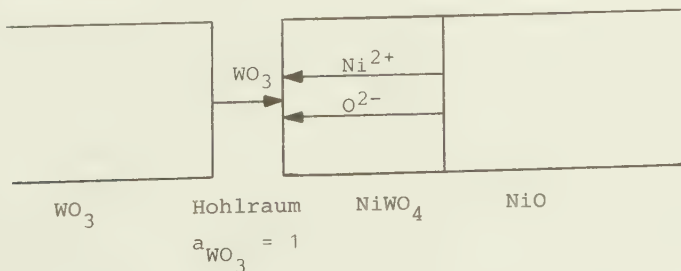
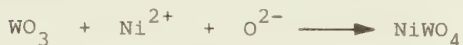


Abb. 46: Reaktionsmechanismus II: NiWO_4 -Bildung auf $(111)\text{NiO}$ in O_2

Die Reaktion an der Phasengrenze $\text{NiWO}_4/\text{WO}_3$ (gasf.) lautet:



Damit werden die Ergebnisse der Mikrosondenanalysen verständlich, welche zeigen, dass schon wenige Mikrometer nach der Phasengrenze $\text{WO}_3/\text{NiWO}_4$ eine NiO-reiche Produktphase vorliegt (vergl. dazu Abbildung 21 in Abschnitt 3.6.1.). Dies bedeutet, dass gar kein WO_3 ins NiWO_4 eindringt.

Lazzari et al. [32] fanden bei der CuWO_{4-x} -Bildung im festen Zustand aus den Edukten CuO und WO_3 (beide polykristallin) in Luft eine Aktivierungsenergie (E_a) von 565 kJ Mol^{-1} und einen Frequenzfaktor (A) von $3,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt stellt die Volumendiffusion von O^{2-} durch die Produktphase dar. Im Gegensatz dazu kann der geringe Wert für E_a für die NiWO_4 -Bildung nach Mechanismus II ($E_a = 75 \text{ kJ Mol}^{-1}$, $A = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ *), nach Tabelle 7) durch das Auftreten von Diffusion entlang den Drillingskorngrenzen der Reaktionsschicht erklärt werden. Stofftransport entlang Korngrenzen und Versetzungen der Kristallite des Reaktionsproduktes besitzt im allgemeinen eine niedrigere Aktivierungsenergie als die Volumendiffusion. Für eine energetisch stark begünstigte Korngrenzendiffusion lassen sich ebenso gleichgerichtete Diffusion von Kationen und Anionen oder eine entgegengesetzte Kationen-diffusion diskutieren [51], wie sie bei Volumendiffusion allgemein angenommen werden.

*) Der grosse Unterschied von 29 Grössenordnungen im Frequenzfaktor ist wohl darauf zurückzuführen, dass in CuWO_{4-x} Leerstellen im Oxidgitter und eine entsprechende Zahl von Uberschusselektronen das dominierende Fehlordnungspaar darstellen [32]. In NiWO_4 dagegen kommt den Leerstellen im O^{2-} -Teilgitter eine untergeordnete Bedeutung zu. Vielmehr wird in Abschnitt 4.1.3. die Besetzung von Zwischengitterplätzen durch Sauerstoff diskutiert.

Erfolgt der Stofftransport entlang Korngrenzen, so ist der Diffusionsquerschnitt wesentlich kleiner als bei Volumendiffusion, was sich in einem niedrigeren Frequenzfaktor (A) äussert (vergleiche den Unterschied in A zwischen der NiWO_4 -Bildung nach Mechanismus II und der CuWO_{4-x} -Bildung).

Um die besprochenen Reaktionsmechanismen besser verstehen zu können, sollen im Folgenden die im NiWO_4 möglichen Fehlordnungstypen behandelt werden.

4.1.3. Fehlordnungstypen im NiWO_4 und ihr Einfluss auf den

Reaktionsmechanismus

In einer Arbeit von Groenink und Janse [26] ist die Konzentration von Punktfehlern in einer ternären Verbindung des Typs $A_a B_b X_c$ als Funktion des X_2 -Partialdruckes und der thermodynamischen Aktivität eines der binären Komponenten behandelt. Zur thermodynamischen Charakterisierung der ternären Verbindung sind vier unabhängige Variablen nötig: Gesamtdruck P , Temperatur T , X_2 -Partialdruck p_{X_2} und die Aktivität einer Komponente a_o . Für eine gegebene Kombination dieser Variablen liegt ein Majoritäts-Fehlordnungspaar (zwei Punktddefekte mit entgegengesetztem Vorzeichen) vor, dessen Konzentration viel grösser ist als diejenige aller andern Defekte, weshalb diese in erster Näherung vernachlässigt werden dürfen.

Die Abweichung von der idealen Zusammensetzung der ternären Verbindung wird durch die beiden Parameter Δx und Δy beschrieben.

Für NiWO_4 lauten sie:

$$\Delta x = \frac{[\text{Ni}]_{\text{tot}}}{[\text{W}]_{\text{tot}}} - 1$$

$$\Delta y = \frac{2 [\text{O}]_{\text{tot}}}{2 [\text{Ni}]_{\text{tot}} + 6 [\text{W}]_{\text{tot}}} - 1$$

Δy ist nur dann von Null verschieden, wenn andere Oxidationszustände als -II für O, +II für Ni und +VI für W angenommen werden.

Das Auftreten von W^{6+} auf Zwischengitterplätzen oder Leerstellen im Wolframteilgitter ist unwahrscheinlich, da ihre Ladungen zu hoch sind.

Für $\Delta x < 0$ (d.h. WO_3 -Ueberschuss) kommen die folgenden Defektpaare *) in Frage:

- 1) $\text{V}_{\text{Ni}}^{2'}$, $\text{W}_{\text{Ni}}^{(4-n)\bullet}$ $n = 0, 1, 2$
- 2) $\text{V}_{\text{Ni}}^{2'}$, $\text{V}_{\text{O}}^{2\bullet}$

Nur Fehlordnungspaar 1 ermöglicht eine entgegengesetzte Kationen-diffusion. Das Paar 2 scheint von untergeordneter Bedeutung zu sein, da für einen Transport sowohl von W^{6+} als auch von Ni^{2+}

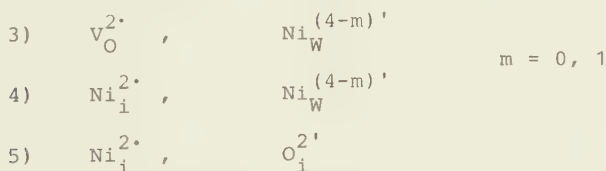
*) Es wird die Schreibweise nach Kröger und Vink verwendet [74]:

- V_A : Leerstelle im A-Teilgitter
- A_i : A auf Zwischengitterplatz
- A_B : A auf einem B-Teilgitterplatz
- x' : x-fache negative Ladung
- $x\bullet$: x-fache positive Ladung

Fehlorderungen in beiden Kationenteilgittern notwendig sind. Eine Vakanz im Anionenteilgitter ermöglicht nur die Diffusion von Sauerstoff (Kationen auf Anionenplätzen sind energetisch sehr ungünstig).

Nimmt man an, dass Fehlordnungspaar 2 bei hoher Temperatur zunehmende Bedeutung erlangt, so lässt sich damit die bevorzugte Bildung der WO_3 -seitigen Produktschicht bei 1200°C erklären (vergl. dazu Abschnitt 3.5.2.2.). Der entgegengesetzten Kationendiffusion überlagern sich dann zwei gleichgerichtete Ströme von Ni^{2+} bzw. O^{2-} , was zu einer höheren Reaktionsrate führt, als von der für tiefere Temperaturen ermittelten Arrhenius-Beziehung her erwartet würde. Dies führt zu dem sinnvollen Schluss, dass zumindest bei hohen Temperaturen der Diffusionskoeffizient von Ni^{2+} grösser ist als derjenige von W^{6+} .

Ist in der Produktphase $\Delta x > 0$ (NiO -Überschuss), so sind folgende drei Defektpaare zu diskutieren:



Verglichen mit den kubisch dicht gepackten Spinellen ist es für den Fall des Nickelwolframats mit seiner verzerrt hexagonal dichten Sauerstoffpackung sinnvoller, O^{2-} -Ionen auf Zwischengitterplätzen in die Diskussion miteinzubeziehen.

Die Fehlordnungspaare 3 und 4 erlangen erst dann Bedeutung, wenn Wolframionen in tieferen Oxidationsstufen als +VI auftreten.

Im Gegensatz zur Fehlstelle $\text{W}_{\text{Ni}}^{4\bullet}$, welche in der WO_3 -reichen Produktphase vorliegt, ist ein Ni^{2+} -Ion auf einem Wolframplatz aus geometrischen Gründen weniger günstig, da der mittlere Ni-O-

Abstand im NiWO_4 ($2,08 \text{ \AA}$) grösser ist als der mittlere W-O-Abstand ($1,92 \text{ \AA}$) und zudem das Nickelion den grösseren Radius ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,72 \text{ \AA}$) hat als das Wolframion ($r_{\text{W}^{6+}} = 0,64 \text{ \AA}$).

Vermutlich wird zur Bildung der Fehlstelle $\text{Ni}_\text{W}^{(4-m)}$ das Ni^{2+} ein Elektron an ein W^{6+} abgeben. Ni^{3+} besitzt einen Radius von $0,62 \text{ \AA}$ und fügt sich so besser in den Wolframplatz ein, wobei m den Wert 1 annimmt.

Wie Abbildung 19 zeigt, nimmt in Richtung Phasengrenze NiO/NiWO_4 das Sauerstoffdefizit der Produktphase zu, was in Abschnitt 3.6.1. auf eine Anreicherung von Wolframionen in erniedrigter Oxidationsstufe zurückgeführt wurde. Da diese Anreicherung in Experimenten in N_2 -Atmosphäre bedeutend höher liegt als bei solchen in Sauerstoff, kann angenommen werden, dass in Stickstoff das Defektpaar 3 oder 4 überwiegt, in Sauerstoff aber Paar 5.

Bei der Produktbildung auf $(111)\text{NiO}$ in O_2 dürfte also zunächst eine Phase mit Ni und O auf Zwischengitterplätzen entstehen. Da im Wolframteilgitter keine Fehlorderungen auftreten, wird die gleichgerichtete Diffusion von Ni^{2+} und O^{2-} zum Reaktionsmechanismus. Dabei bestimmt die Transportrate von O^{2-} die Reaktionsgeschwindigkeit, was sich in einer drastischen Senkung der Rate des Produktschichtwachstums äussert.

Da die Besetzung eines Zwischengitterplatzes mit einem O^{2-} -Ion einen relativ hohen Energieaufwand erfordern dürfte, kann zur Bildung des Fehlordnungspaares 5 eine hohe Aktivierungsenergie erwartet werden. Wie das Experiment aber zeigt, liegt sie deutlich tiefer als in Mechanismus I, wo Volumendiffusion vorliegt.

Sofern das O^{2-} -Ion jedoch einen "Zwischengitterplatz" an einer Korngrenze einnimmt, ist der dazu nötige Energieaufwand geringer, da Korngrenzen gegenüber dem Kristallinnern sich in einem er-

höhten Energiezustand befinden. Dies könnte die niedrige Aktivierungsenergie des Mechanismus II erklären. Da im vorliegenden Fall (Mosaikkristall) die Gesamtfläche der Korngrenzen relativ klein ist, muss auch die Konzentration der Fehlstellen $O_i^{2'}$ gering bleiben. Dies äussert sich in einem sehr kleinen Frequenzfaktor (A) und erklärt die niedrige Reaktionsrate bei den gegebenen Versuchsbedingungen.

Wie Abbildung 8c) zeigt, entsteht aber an den Kanten des NiO-Kristalls eine Produktschicht, die derjenigen nach Mechanismus I gebildeten hinsichtlich Morphologie und Wachstumsrate genau entspricht. Dies kann damit erklärt werden, dass im Kantengebiet der NiO-Kristall im regulären Gitteraufbau gestört ist und sich somit eine polykristalline $NiWO_4$ -Schicht wie auf (100)NiO bilden kann.

Der Grund dafür, dass auf (100)NiO in O_2 die Reaktion nach Mechanismus I abläuft, liegt daran, dass die NiO-seitige Produktschicht aus einem äusserst feinkörnigen polykristallinen Gefüge besteht (vergl. dazu Abschnitt 3.3.3.). An der Grenze NiO/ $NiWO_4$ entsteht gar eine extrem fehlgeordnete Phase, welche dem amorphen Zustand nahe ist (vergl. dazu Abschnitt 3.7.1.1.). Dadurch werden die Fehlordnungspaare 3 und 4 begünstigt.

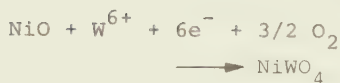
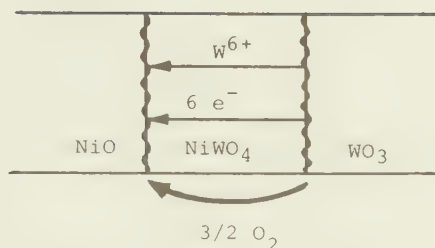
Bei allen Reaktionen die nach Mechanismus I ablaufen, macht der WO_3 -reiche Teil des Produktes den Hauptanteil der Schicht aus. Somit dominieren die Fehlstellenpaare mit $\Delta x < 0$, welche die entgegengesetzte Kationendiffusion ermöglichen. Dagegen wird bei den nach Mechanismus II ablaufenden Umsetzungen praktisch nur NiO-reiche Produktphase gebildet, in welcher lediglich Nickel- und Sauerstoff-Zwischengitterplätze besetzt werden können (vergl. dazu Abbildung 21 in Abschnitt 3.6.1.). Damit ist die Diffusion von Wolframionen blockiert.

4.2. Mechanismus der NiWO_4 -Bildung auf polykristallinem NiO

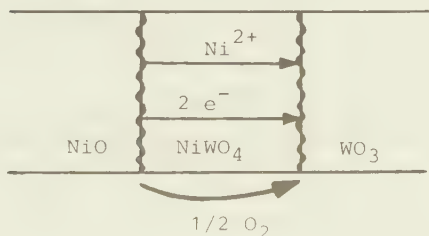
In Stickstoffatmosphäre läuft die NiWO_4 -Bildung auf polykristallinem NiO bei 1005°C nur halb so schnell ab wie auf einkristallinem NiO , was aus Kapitel 3.5.2. hervorgeht. Die Eduktcharakterisierung zeigt, dass in den NiO -Sinterkörpern grösstenteils isolierte Poren vorliegen, welche miteinander nicht durch Kanäle verbunden sind (vergl. dazu 3.1.1.4.). In Experimenten zur Bestimmung des Reaktionsumsatzes zeigen solche Presslinge im angeschliffenen Zustand zur WO_3 -Komponente einen bedeutend schlechteren mechanischen Kontakt als einkristallines NiO . Da in N_2 der Dampfdruck des Wolframtrioxids niedriger ist als in O_2 kann die WO_3 -Aktivität in den Poren und in unmittelbarer Nähe der Kontaktzone nicht mehr eins betragen, was zu einer Abnahme der Reaktionsrate führt (vergl. dazu auch Abbildung 8a) und c) in Abschnitt 3.3.3.). Die Mikrosondenanalyse an solchen Proben zeigt auch einen deutlich geringeren WO_3 -Ueberschuss in der wolframtrioxidreichen Produktphase, als dies bei Experimenten in Sauerstoff der Fall ist (vergl. dazu Abbildung 22 und 23 in Abschnitt 3.6.1.).

In der O_2 -Atmosphäre genügt der WO_3 -Partialdruck, um an Stellen mit schlechtem mechanischem Kontakt ausgleichend zu wirken. Bei 1005°C beträgt die Reaktionsrate das 3,2-fache derjenigen in N_2 . Dies kann so gedeutet werden, dass dem grundsätzlich vorherrschenden Mechanismus der entgegengesetzten Kationen-diffusion eine Beteiligung der Gasphase überlagert wird. Dabei sind die in Abbildung 47 dargestellten drei Fälle zu diskutieren.

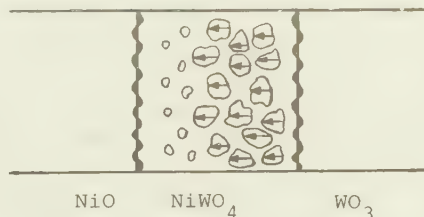
$$1) \quad D_{\text{Ni}^{2+}} < D_{\text{W}^{6+}}$$



$$2) \quad D_{\text{Ni}^{2+}} > D_{\text{W}^{6+}}$$



3) Poröse NiWO_4 -Schicht:

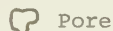


WO_3 wird als molekulare Species durch die Poren der Produktschicht transportiert. Zwischen den Poren erfolgt der Materietransport gemäss 1) bzw. 2) oder durch entgegengesetzte Kationendiffusion.

Abb. 47: Reaktionsmechanismen der NiWO_4 -Bildung auf $\text{NiO}_{\text{polykrist.}}$ in O_2 unter Beteiligung der Gasphase



poröse Phasengrenze



Pore

In allen Fällen müssen die Eduktphasen porös vorliegen, so dass an beiden Phasengrenzen der äussere Sauerstoffpartialdruck aufrecht erhalten bleibt. Diese Bedingung ist nur für Sinterkörper erfüllt. Bei Verwendung von NiO-Einkristallen - d.h. bei wenig porösen Kontakten - wurde daher auch keine Erhöhung der Reaktionsrate beim Uebergang von der N_2 - in eine oxidierende Atmosphäre beobachtet.

In Abschnitt 4.1.3. wurde gefunden, dass Ni^{2+} in der Produktphase für $\Delta x < 0$ schneller diffundiert als W^{6+} . Es darf somit auf das Vorliegen von Fall 2 geschlossen werden. Die Tatsache, dass NiO zu einem dissoziativen Verdampfungsmechanismus neigt (vergl. Abschnitt 2.4.1.) stützt den gezogenen Schluss.

Fall 3 ist zumindest in der Nähe der Phasengrenze $NiWO_4/WO_3$ in Betracht zu ziehen, da dort die Produktschicht deutlich poröser ist als im übrigen Teil (die Mikrosonde zeigt hier eine relativ grosse Erniedrigung des Gewichtsprozent-Totals).

5. MOEGLICHKEITEN ZU WEITEREN UNTERSUCHUNGEN

Einen wichtigen Beitrag zur Diskussion der bei der NiWO_4 -Bildung aus den festen Oxiden NiO und WO_3 auftretenden Reaktionsmechanismen könnte die Gegenüberstellung gemessener und modellmässig berechneter Geschwindigkeitskonstanten liefern. Für derartige Rechnungen müssten jedoch die Selbstdiffusionskoeffizienten von Ni bzw. W in NiWO_4 mittels Tracerexperimenten bestimmt werden, was im Rahmen dieser breiter angelegten Arbeit weder vorgesehen noch möglich war. Weiter ist zur exakten Berechnung von k eine quantitative Kenntnis der Fehlordnungen in Nickelwolframat eine wichtige Voraussetzung. Solche Informationen über Fehlordnungen erhält man beispielsweise über Messungen der elektrischen Leitfähigkeit oder über Ionenleitfähigkeit (Ueberführungszahlen) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes, der Temperatur und der Aktivität eines die Nickelwolframatphase aufbauenden Oxids NiO oder WO_3 .

Aufgrund des Erwähnten wäre allerdings nur die Diffusion durch die Produktschicht erhellt, welche erst nach einer charakteristischen Induktionszeit und bei ausreichend hohen Temperaturen geschwindigkeitsbestimmend wird. Studien über die Anfangsphase bei echten Festkörperreaktionen, insbesondere kinetische Messungen, sind in der Literatur selten anzutreffen und bedürfen eines starken Ausbaus, denn gerade während dem Reaktionsbeginn zeigt sich beispielsweise der Einfluss kristallographisch unterschiedlicher Flächen eines Edukts auf die Produktgestaltung (Morphologie, Orientierungsbeziehungen des Produktes zum Edukt, neue, z.T. stark fehlgeordnete Phasen), am deutlichsten, wie in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 3.7. gezeigt wurde. So wurde auf (100) NiO -Spaltflächen eine Phase gefunden, deren a -Achse gegenüber derjenigen des monoklinen NiWO_4 verdoppelt

und gedehnt ist. Eine mögliche Zusammensetzung dieser Verbindung wäre $\text{WO}_3 \cdot 3\text{NiO}$.

Weiter ist es gelungen, die metastabile φ - NiWO_4 -Phase bei 550°C auf $(100)\text{NiO}$ zu stabilisieren. Die aus wässrigen Nickel-salzlösungen mit Alkaliwolframat gefällten und durch Glühen unterhalb 500°C erhaltenen φ - NiWO_4 -Produkte waren zu feinteilig um röntgenographisch exakt untersucht werden zu können.

Gelänge es nur, diese φ - NiWO_4 -Phase auf einem genügend kleinen durchstrahlbaren $\{100\}$ - NiO -Kristall in grösserer Menge zu stabilisieren, könnten über Einkristallaufnahmen wichtige strukturelle Informationen über diese Verbindung erhalten werden.

Aufgedampfte sehr dünne NiO -Schichten, welche mit WO_3 -Dampf teilweise zur Reaktion gebracht werden, sollten Untersuchungen im Transmissions-Elektronenmikroskop zugänglich sein. Dies würde das Studium morphologischer und struktureller Einzelheiten der metastabilen Nickelwolframatphasen (vergl. dazu auch Abschnitt 3.7.1.) ermöglichen.

Da die Gewichtszunahme eines im WO_3 -Dampf zur Reaktion gebrachten NiO -Kristalls im Anfangsstadium der Umsetzung ausserordentlich gering ist, müsste man sich zur Bestimmung kinetischer Parameter vermutlich optischer Methoden bedienen, wie z.B. IR- und Raman-Spektroskopie oder quantitative Röntgenographie durch Bestimmung der Intensitätszunahme von Produktreflexen unter standardisierten Bedingungen. Zur Bestimmung des Dickenwachstums sehr dünner Produktschichten sind auch Interferenzmethoden und Ellipsometrie geeignet.

6. ZUSAMMENFASSUNG DER RESULTATE

In einer vorbereitenden Arbeit über die Bestimmung des Zustandsdiagramms des quasi-binären Systems $\text{NiO-NiWO}_4\text{-WO}_3$ [36] stellte sich die Frage nach dem Mechanismus der Reaktion $\text{NiO} + \text{WO}_3 \longrightarrow \text{NiWO}_4$ im festen Zustand. Diese Umsetzung wurde in der vorliegenden Arbeit zwischen Sinterkörpern und Einkristallen von Nickeloxid (NiO) und Wolframtrioxid (WO_3) in Form von gesinterten Presslingen, erstarrter Schmelzen und Einkristallen untersucht. Dabei erwies sich, dass neben der Atmosphäre, in welcher sich das System befindet, vor allem die morphologischen Eigenschaften der Nickeloxidkomponente sowie die kristallographische Orientierung der NiO -Einkristallflächen Einfluss auf den Ablauf der Reaktion (Mechanismus, Kinetik, Morphologie des entstehenden Produktes, kristallographische Orientierung des Produktes) ausüben.

Die wichtigsten Ergebnisse der morphologischen, kristallographischen und kinetischen Untersuchungen der Reaktion auf (100)- und (111)- NiO -Einkristallflächen in Stickstoff und Sauerstoff sind in der folgenden Uebersicht zusammengefasst (p. 134).

NiO- Fläche	Atmos- phäre	Morphologie und kristallographische Orientierung der Produktschicht	Mechanismus (Kinetik)
(100)	N ₂	Produktschicht 2-teilig - NiO-seitige Teilschicht: feinkörniges polykrist. Gefüge - WO ₃ -seitige Teilschicht: polykristallin	I
(111)	N ₂	Produktschicht 2-teilig - NiO-seitige Teilschicht: Mosaikkristall (Drilling) (100) _{NiWO₄} // (111) _{NiO} [0 $\bar{1}$ 0] _{NiWO₄} // [$\bar{1}$ 10] _{NiO} und äquivalente Lagen - WO ₃ -seitige Teilschicht: polykristallin	I
(100)	O ₂	wie (100)NiO in N ₂	I
(111)	O ₂	Produkt besteht aus einer einzigen NiWO ₄ -Schicht Mosaikkristall (Drilling) (100) _{NiWO₄} // (111) _{NiO} [0 $\bar{1}$ 0] _{NiWO₄} // [$\bar{1}$ 10] _{NiO} und äquivalente Lagen	II

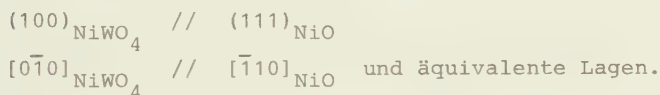
Aufgrund kinetischer Parameter, der Morphologie des Verlaufes von Phasengrenzen (Grenzen der eingesetzten Einkristalle bzw. Grenzen der einkristallinen Produktbezirke als "natürliche" Markierung) und insbesondere von Untersuchungen der Produktphase mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde wurden die Reaktionsmechanismen I und II vorgeschlagen.

Bei Mechanismus I handelt es sich um entgegengesetzte Kationendiffusion (Volumendiffusion), bei Mechanismus II um einen gleichgerichteten Transport von Ni^{2+} und O^{2-} durch die Produktphase entlang Korngrenzen zwischen charakteristisch verdrillingten Produktkristalliten.

Diese Mechanismen wurden mit Hilfe eines Fehlordnungsmodells der Produktphase (NiWO_4) diskutiert. Dabei stellte sich heraus, dass in O_2 -Atmosphäre beim Vorliegen eines Mosaikkristalls als Produkt (verdrillingte einkristalline Bezirke auf (111)NiO) die Diffusion von W^{6+} blockiert ist, was zum gleichgerichteten Wandern von Ni^{2+} und O^{2-} führt (Mechanismus II). Liegt jedoch ein feinkörniges polykristallines Gefüge (NiO-seitige Produktschicht auf (100)NiO) vor, dominiert ein Fehlordnungspaar, welches die Diffusion von Ni^{2+} und W^{6+} ermöglicht (Mechanismus I). In N_2 -Atmosphäre liegen in Produktschichten auf (100)NiO und (111)NiO Fehlstellen sowohl im W- als auch im Ni-Teilgitter vor. Dies ermöglicht Mechanismus I.

Nickeloxid-Sinterkörper weichen deutlich vom Verhalten der NiO-Einkristalle ab, was in erster Linie auf ihre Porosität zurückgeführt wurde. In N_2 -Atmosphäre wurde als Reaktionsmechanismus entgegengesetzte Kationendiffusion durch die NiWO_4 -Schicht diskutiert, der sich in O_2 -Atmosphäre eine Mitbeteiligung der Gasphase überlagert (gleichgerichteter Transport von Ni^{2+} und Elektronen in der Produktphase, O_2 -Transport über die Atmosphäre) und so einen erhöhten Reaktionsumsatz bewirkt.

Die Resultate aus Untersuchungen der Phasengrenzreaktion (NiO/NiWO_4) verdeutlichen das unterschiedliche Verhalten kristallographisch verschiedener Flächen. So entsteht durch Epitaxie auf (111) NiO ein Mosaikkristall mit folgenden Orientierungsbeziehungen:



Im NiO stellt das Anionenteilgitter eine kubisch dichte Kugelpackung dar, im NiWO_4 liegt aber eine verzerrt hexagonal dichte Anordnung vor. Bei der Phasengrenzreaktion ist also eine Umstapelung erforderlich. Dies ist durch eine Wanderung von Teilversetzungen möglich. Die kleinen, beweglichen Kationen nehmen ihre regulären Plätze gleichzeitig ein. Ein solcher Mechanismus erklärt, dass bereits zu Beginn der Reaktion das Produkt als Mosaikkristall orientiert entsteht.

Andere Verhältnisse liegen auf (100) NiO vor. Die schlechte Uebereinstimmung des Anionenteilgitters von Edukt und Produkt, sowie das Ueberschreiten der Löslichkeit von NiWO_4 in NiO an der Phasengrenze können zur heterogenen Keimbildung führen. So entsteht zuerst eine fehlgeordnete Nickelwolframatphase, welche im späteren Reaktionsverlauf in ein polykristallines feinkörniges Produktgefüge übergeht. Solche Verhältnisse ermöglichen die Entstehung einer tetragonalen NiWO_4 -Phase bei tiefer Reaktionstemperatur, welche auf (111) NiO nicht beobachtet wurde.

Neben morphologischer Information (Beschaffenheit von Phasengrenzen, Ausscheidung von Phasen in übersättigten Lösungen) lieferten PhEEM-Aufnahmen (PhEEM = Photoemissions-Elektronen-

mikroskop) Anhaltspunkte über den Verlauf von Konzentrationsgradienten und über das Vorliegen von festen Lösungen. Mikrodensitometerkurven solcher Aufnahmen konnten mit den Ergebnissen der Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse befriedigend interpretiert werden. Das PhEEM (Metioskop) erwies sich vor allem zur Abbildung von Diffusions- und Reaktionszonen als vorteilhaft, da sein Auflösungsvermögen dasjenige der Mikrosonde deutlich übertrifft.

Eine Arbeit in der Art der hier vorliegenden stellt eine grundlegende und unabdingbare Voraussetzung dar für höher spezialisierte Untersuchungen an Fest-Fest-Reaktionen, wie beispielsweise die exakte Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten, Bestimmungen von Fehlordnungskonzentrationen in Abhängigkeit thermodynamischer Variablen und weitergehende Experimente zu Phasengrenzreaktionen.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Schmalzried, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 42 (1965), 11.
- [2] K. Hauffe, "Reaktionen in und an festen Stoffen", Springer, Berlin 1966.
- [3] H. Schmalzried, "Solid State Reactions", Academic Press Inc., New York 1974.
- [4] H. Schmalzried, A. Navrotsky, "Festkörperthermodynamik", Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [5] J.A. Hedvall, Z. anorg. allg. Chem. 98 (1916), 57.
- [6] J.A. Hedvall, Heubeger, Z. Anorg. allg. Chem. 135 (1924), 419.
- [7] G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. 149 (1925), 21.
- [8] G.M. Schwab, W. Köhler, Z. anorg. allg. Chem. 301 (1959), 1.
- [9] A. Silvent, Y. Trambouze, Compt. Rend. 246 (1958), 1416.
- [10] J. Růžek, Trans. British. Ceram. Soc. 71 (1972), 187.
- [11] C. Wagner, W. Schottky, Z. phys. Chem. B 11 (1930), 163.
- [12] W. Jost, J. Chem. Phys. 1 (1933), 406.
- [13] J. Frenkel, Z. Phys. 35 (1926), 652.
- [14] C. Wagner, Z. phys. Chem. B 34 (1936), 309.
- [15] C. Wagner, Z. phys. Chem. B 34 (1936), 317.
- [16] H. Schmalzried C. Wagner, Z. phys. Chem. NF 31 (1962), 198.
- [17] W. Laqua, B. Reuter, J. Solid State Chem. 9 (1974), 24.
- [18] W. Laqua, J. Solid State Chem. 14 (1975), 133.
- [19] H. Schmalzried, Z. phys. Chem. NF 33 (1962), 111.
- [20] C. Greskovich, V.S. Stubican, J. Phys. Chem. Solids 30 (1969), 909.
- [21] C. Greskovich, J. Amer. Ceram. Soc. 53 (1970), 498.
- [22] W. Rogalla, H. Schmalzried, Naturwiss. 50 (1963), 593.
- [23] K. Hardel, M.K. Yilmaz, Thin Solid Films 26 (1975), 349.
- [24] G. Borchardt, H. Schmalzried, Z. phys. Chem. NF 74 (1971), 265.
- [25] H.G. Sockel, J. Crystal Growth 12 (1972), 106.

- [26] J.A. Groenink, P.H. Janse, Z. phys. Chem. NF 110 (1978), 17.
- [27] W. Jander, Z. anorg. allg. Chem. 190 (1930), 397.
- [28] W. Jander, Z. anorg. allg. Chem. 191 (1930), 171.
- [29] W. Jander, Z. anorg. allg. Chem. 192 (1930), 295.
- [30] K. Pschera, K. Hauffe, Z. anorg. allg. Chem. 264 (1951), 217.
- [31] V. Leute, Z. phys. Chem. NF 48 (1966), 319.
- [32] M. Lazzari, L. Peraldo, B. Rivolta, Z. Naturforsch. 35a (1980), 332.
- [33] G. Flor, R. Riccardi, Z. Naturforsch. 31a (1976), 619.
- [34] E.N. Timofeeva, Yu.A. Kustov, N.E. Beresten,
I.V. Romanovich, Inorg. Materials USSR 8 (1972), 1648.
- [35] M.V. Mokhosoev, M.N. Zayats, Zh. Prikl. Khim. 46 (1973), 2139.
- [36] Diplomarbeit U. Egli Anorg.-chem. Inst. Uni. Zürich 1976.
- [37] T.N. Rezhukhina, T.A. Kashina, Zh. Fiz. Khim. 48 (1974), 2894.
- [38] K.T. Jacob, J. Mater. Sci. 12 (1977), 1647.
- [39] A. Navarotsky, O.J. Kleppa, Inorg. Chem. 8 (1969), 756.
- [40] Ch.P. Landee, E.F. Westrum, J. Chem. Thermodyn. 8 (1976), 471.
- [41] J.P. Lesne, P. Caillet, Ann. Chim. 9 (1974), 57.
- [42] R.O. Keeling, Acta Cryst. 10 (1957), 209.
- [43] A.W. Sleight, Acta Cryst. B 28 (1972), 2899.
- [44] C. Wilkinson, M.J. Sprague, Z. Krist. 145 (1977), 96.
- [45] H. Weitzel, H. Langhof, J. of Magnetism and Magnetic
Materials 4 (1977), 265.
- [46] H. Weitzel, Z. Krist. 144 (1976), 238.
- [47] C. Roy, S. Pasternak, J. Mater. Sci. 9 (1974), 1004.
- [48] G. Pfefferkorn, L. Weber, K. Schur, H.R. Oswald,
Scanning Electron Microscopy 1976, Proceedings of the Ninth
Annual Scanning Electron Microscope Symposium, ITT Res.
Inst., Chicago 1976, Part I, p. 129.
- [49] H.R. Oswald, J.R. Günter, E. Grauer-Carstensen, Micron 4
(1973), 117.

- [50] M. Auwärter, H.K. Pulker, Ch. Zaminer, Z. Phys. 224 (1969), 298.
- [51] K. Hardel, Angew. Chem. 84 (1972), 227.
- [52] E. Salje, K. Viswanathan, Acta Cryst. A 31 (1975), 356.
- [53] A.B. Kiss, Acta Tech. Acad. Sci. Hung. 78 (1974), 293.
- [54] V. Leute, Z. phys. Chem. NF 48 (1966), 307.
- [55] I. Rabes, R. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 259 (1949), 201.
- [56] L. Weber, U. Egli, J. Mater. Sci. 12 (1977), 1981.
- [57] R.T. Grimley, R.P. Burns, M.G. Inghram, J. Chem. Phys. 35 (1961), 551.
- [58] Gmelins Handbuch der anorg. Chem., W Erg.-Bd. B 2 p. 126ff.
- [59] R.J. Ackermann, E.G. Rauh, J. Phys. Chem. 67 (1963), 2596.
- [60] B. Phillips in "Refractory Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics", Allen M. Alper, Academic Press, New York and London 1971, Part IV, p. 109.
- [61] Gmelins Handbuch der anorg. Chem., Ni Erg.-Bd. B 2 p. 376ff.
- [62] S.B. Bošković, B.M. Živanović, J. Mater. Sci. 9 (1974), 117.
- [63] O. Glemser, R. v. Haeseler, Z. anorg. allg. Chem. 316 (1962), 168.
- [64] H.R. Oswald, J.R. Günter, E. Dubler, J. Solid State Chem. 13 (1975), 330.
- [65] J.R. Günter, J. Solid State Chem. 5 (1972), 354.
- [66] G. Andersson, Acta Chem. Scand. 7 (1953), 154.
- [67] W. Kleber, H. Hähnert, R. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 346 (1966), 113.
- [68] S. Iijima, J. Solid State Chem. 14 (1975), 52.
- [69] L. Weber, H.R. Oswald, Optik 45 (1976), 333.
- [70] K. Schur, R. Huster, Microscopia Acta 80 (1978), 229.
- [71] W.C. Tripp, N.M. Tallan, J. Amer. Ceram. Soc. 53 (1970), 531.
- [72] R.L. Lalauze, J.H. Meunier, J. Solid State Chem. 27 (1979), 153.
- [73] M.A. Rigdon, R.E. Grace, J. Amer. Ceram. Soc. 56 (1973), 475.
- [74] F.A. Kröger, H.J. Vink, Solid State Phys. 3 (1956), 307.

LEBENS LAUF

Am 9. Juni 1951 wurde ich, Urs Hans Egli, Bürger von Zürich und Wädenswil ZH, in Zürich geboren. Nach Absolvieren der Primar- und Sekundarschule in Zürich besuchte ich von 1967 bis 1971 das Evangelische Lehrerseminar Zürich, wo ich im Frühjahr 1971 mit dem Abgangszeugnis abschloss. Sogleich immatrikulierte ich mich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich.

Ende 1976 erwarb ich das Diplom als Chemiker mit Biologie im Nebenfach. Seit dem 1. Mai 1976 bin ich am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich als Assistent tätig. Während der Zeit von 1977 bis Ende 1980 entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald die vorliegende Dissertation.

Während dem Studium besuchte ich Veranstaltungen von folgenden Dozenten:

J. Ammeter, R. Bachofen, E. Batschelet, J. Biegert, E. Brun, C. Claude, C.D.K. Cook, A. Dreiding, E. Dubler, P.K. Endress, C.H. Eugster, H. Fischer, R. Grauer, J.R. Günter, K. Hanselmann, M. Hesse, E. Kaldis, W. Kündig, H. Labhart, K. de Lorenzo, W. Ludwig, H.R. Oswald, W. v. Philipsborn, O. Rohweder, J. Schlittler, H. Schmid, V. Schmid, B. Thueler, S. Vepřek, M. Viscontini, G. Wagnière, H. Wanner, R.J. Watts, H. Werner, A. Wytttenbach.

